



Etude de nanofils de silicium comme matériau d'électrode négative de batterie lithium-ion

Leveau Lucie

► To cite this version:

Leveau Lucie. Etude de nanofils de silicium comme matériau d'électrode négative de batterie lithium-ion. Physique [physics]. Ecole Polytechnique, 2015. Français. NNT : . tel-01234963v2

HAL Id: tel-01234963

<https://pastel.archives-ouvertes.fr/tel-01234963v2>

Submitted on 30 Nov 2015

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE

Présentée pour obtenir le grade de
DOCTEUR DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE
Spécialité : Physique
par

LEVEAU Lucie

**Etude de nanofils de silicium comme matériau
d'électrode négative de batterie lithium-ion**

LABORATOIRE DE PHYSIQUE DES INTERFACES ET COUCHES MINCES,
CNRS – ÉCOLE POLYTECHNIQUE – UMR 7647

THESE CIFRE avec RENAULT

Soutenue le 20 Mai 2015

Membres du jury :

Lorenzo Stievano	Rapporteur
Frédéric Le Cras	Rapporteur
Jean-Marie Tarascon	Examineur
Michel Rosso	Examineur
Martine Mayne	Examineur
Costel-Sorin Cojocaru	Directeur de thèse
Aurélien Gohier	Co-encadrant
Jean-Pierre Pereira-Ramos	Co-encadrant
Barbara Laïk	Invité
Philippe Moreau	Invité

Résumé

Le silicium est un matériau d'électrode prometteur pour augmenter la capacité de stockage des batteries Li-ion, grâce à une capacité théorique de 3580 mAh.g^{-1} . Mais il subit malheureusement d'importantes variations de volume lors du cyclage qui impactent la durée de vie de ces électrodes. Une des clés pour remédier à ce problème est l'utilisation de nanostructures comme les nanofils de silicium qui peuvent accommoder plus facilement les variations de volume. La thèse présentée ici s'attache à étudier les performances électrochimiques de ce nouveau type d'électrode et les possibilités d'amélioration de leurs performances en vue d'une utilisation en batterie Li-ion. Ces électrodes ont été synthétisées directement sur le collecteur de courant par dépôt chimique en phase vapeur (CVD), et testées électrochimiquement en pile bouton face à une contre-électrode en lithium. Dans un premier temps, des analyses par résonance magnétique nucléaire (RMN), spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS) et tomographie électronique ont été effectuées à différents stades du premier cycle afin de mieux comprendre les mécanismes d'insertion du lithium dans ce matériau. Différentes stratégies de cyclage ont ensuite été abordées pour atteindre une meilleure durée de vie, et des analyses ex-situ d'électrodes à différents stades du cyclage par microscopie électronique à balayage (MEB) et par RMN ont permis de mieux comprendre le vieillissement des électrodes en mettant notamment en évidence la dégradation continue de l'électrolyte à la surface du silicium. Ceci est à l'origine d'une consommation irréversible de lithium qui n'est pas compatible avec un cyclage en cellule Li-ion complète. La prélithiation des électrodes avant le montage de la cellule apparaît comme une voie prometteuse pour remédier à ce problème. Un autre verrou important à l'élaboration de cellules complètes de grande densité d'énergie est la faible capacité surfacique des électrodes de nanofils de silicium. De nouvelles électrodes plus denses à base de nano-arbres de silicium ont donc été synthétisées et ont permis de multiplier par plus d'un facteur 6 la capacité surfacique. Ce travail ouvre ainsi des perspectives intéressantes pour l'élaboration de cellules lithium-ion de grande densité d'énergie utilisant une anode de silicium nanostructurée.

Abstract

Silicon is a promising anode material to increase the capacity of Li-ion battery, owing to a theoretical capacity of 3580 mAh.g^{-1} . Unfortunately, it undergoes huge volume variations upon cycling, leading to fast capacity decay of the electrode. One of the keys to overcome this issue is to use nanostructures, like silicon nanowires (SiNWs), which have the ability to better accommodate the volume changes. The thesis presented here aims at studying the electrochemical performances of such electrodes and the possible improvement of their performances in the perspective of a use in a Li-ion battery. Silicon nanowires electrodes have been synthesized directly on the current collector by chemical vapor deposition (CVD) and electrochemically tested in coin cell against a lithium counter-electrode. First of all, analysis by nuclear magnetic resonance (NMR), electron energy loss spectroscopy (EELS) and electronic tomography were performed along the first cycle in order to understand better the mechanisms of lithium insertion and extraction in this material. Different strategies were then addressed to reach a better cycle life, and ex-situ analysis by scanning electron microscopy (SEM) and NMR allowed a better understanding of the electrode ageing, by notably pointing out the continuous electrolyte degradation. This is at the origin of irreversible lithium consumption which is not compatible with a cycling in a full Li-ion cell. The silicon electrode prelithiation before the cell assembly appears as a promising way to overcome this issue. Another important barrier for the elaboration of full Li-ion batteries with high energy density is the low surfacic capacity of SiNWs electrodes. New electrodes based on a silicon nano-tree structure were then synthesized to reach higher silicon loading and allowed to increase the surfacic capacity of the electrodes by a factor 6. Hence, this work gives new insights for the elaboration of high energy density Li-ion battery using a nanostructured silicon anode.

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier Renault pour avoir financé cette thèse et l'équipe Innovation batteries et le LPICM pour m'avoir accueillie pendant ces trois années.

Je remercie également tous les membres du jury qui ont accepté de juger ce travail, et plus particulièrement Lorenzo Stievano et Frederic Le Cras qui en sont les rapporteurs.

Un grand merci à mon directeur de thèse Costel-Sorin Cojocaru pour la confiance qu'il m'a accordée pendant ces trois années et pour m'avoir toujours soutenue dans les moments de doute. Un grand merci également à Aurélien Gohier qui a suivi mon travail et m'a été d'une grande aide tout au long de ces trois années, je le remercie pour sa gentillesse et ses précieux conseils. Je remercie également Pierre Tran-Van qui s'est toujours soucié de l'intégration des thésards dans l'équipe malgré nos passages peu fréquents.

Merci à Barbara Laïk et Jean-Pierre Pereira-Ramos pour m'avoir souvent accueillie au sein du GESMAT à Thiais et pour leur aide et leurs nombreux conseils qui m'ont permis de progresser.

Je remercie également Bernard Lestriez pour m'avoir accueillie à l'IMN, Nicolas Dupré pour son accompagnement dans les manips de RMN et Philippe Moreau pour son investissement dans les manips MET-EELS et pour les simulations de spectres. Merci à eux pour les discussions enrichissantes qui m'ont aidée à faire avancer ce projet.

Mes remerciements vont également à Iléana Floréa qui m'a fait découvrir le domaine de la microscopie et pour son investissement dans les manips de tomographie électronique. Merci à Ovidiu Ersen et Simona Moldovan de nous avoir accueillies à l'IPCMS à Strasbourg et pour leur aide pour les manips de tomographie.

Je remercie Samantha Bourrioux et Yanjun Cai car j'ai eu la chance de travailler avec deux stagiaires motivées. Leurs travaux ont contribué à l'avancement de cette thèse.

Merci à toutes les personnes qui m'ont aidée à faire avancer mes recherches et à travailler dans de bonnes conditions, notamment Eléonor Caristan, Garry Rose, Cyril Jadaud et Frédéric Liège qui ont su se rendre disponibles dans la bonne humeur pour m'aider à résoudre les problèmes techniques avec le réacteur CVD. Merci également à Jérôme Charliac, Frédéric Farci, ainsi qu'à Eric Paillassa. Je remercie tous ceux qui m'ont apporté leur soutien et qui m'ont guidée dans les différents laboratoires dans lesquelles j'ai été amenée à travailler, que ce soit au GESMAT, à l'IMN ou à Thalès. Merci également à Michel Rosso et à Daniel Dalla Cortès avec qui j'ai partagé la boîte à gants et le VMP à l'X.

Je remercie toute l'équipe administrative du LPICM qui fait beaucoup pour nous faciliter la vie au labo. Merci aussi à l'équipe administrative de l'IMN pour avoir pris en charge toutes mes missions à Nantes.

Je remercie tous ceux que j'ai côtoyés durant ces trois années. Tous les personnels du LPICM, en particulier les thésards français et étrangers que j'ai rencontré et avec qui nous avons pu échanger de bons moments, le temps d'un repas, d'une pause café, mais aussi en dehors du labo. Je pense aussi à toute l'équipe Renault, à mes collègues thésards de l'IMD et à tous les gens que j'ai rencontrés à Nantes et à Thiais et qui m'ont permis de travailler dans une ambiance agréable.

Je finis ces remerciements en pensant à mes amis et à ma famille, qui m'ont toujours soutenue dans tout ce que je fais et sans qui ces trois années n'auraient pas été aussi belles.

Table des matières

Introduction générale.....	1
----------------------------	---

I Etude bibliographique	7
--------------------------------------	----------

<i>I.1 Les accumulateurs électrochimiques</i>	<i>7</i>
I.1.1 Historique	7
I.1.2 Principe de fonctionnement	8
I.1.3 Grandeurs caractéristiques.....	9
I.1.4 Accumulateurs pour le véhicule électrique.....	10
I.1.4.1 Historique des véhicules électriques.....	10
I.1.4.2 Quelles batteries pour les véhicules électriques ?	11
I.1.4.3 De la cellule au pack batterie	12
<i>I.2 Les batteries lithium-ion</i>	<i>14</i>
I.2.1 Intérêts du lithium.....	14
I.2.2 Principe de fonctionnement	14
I.2.3 Matériaux d'électrode.....	15
I.2.3.1 Electrode positive"	16
I.2.3.2 Electrode négative	18
I.2.4 Electrolyte.....	21
I.2.5 Solid Electrolyte Interface (SEI)	22
<i>I.3 Les électrodes de silicium</i>	<i>24</i>
I.3.1 Avantages et inconvénients du silicium	24
I.3.2 Compréhension des mécanismes de lithiation et de délithiation	26
I.3.2.1 Lithiation du silicium cristallin.....	26
I.3.2.2 Délithiation de l'alliage Li_xSi	30
I.3.2.3 Lithiation du silicium amorphe	31
I.3.3 Amélioration des performances des électrodes de silicium.....	31
I.3.3.1 Electrodes composites.....	31
I.3.3.2 Nanostructuration.....	34
I.3.3.3 Réactions de surface	40
I.3.4 Projections de l'utilisation du Si sur la densité d'énergie totale.....	45
I.3.4.1 Comment évaluer la densité d'énergie de la cellule complète en fonction des électrodes utilisées ?	45
I.3.4.2 Influence du remplacement de l'électrode de graphite par une électrode composite de silicium.....	46
I.3.4.3 Influence de l'utilisation d'une électrode de nanofils de silicium et de sa porosité.....	47
I.3.4.4 Influence de la capacité de l'électrode de nanofils de silicium	48
<i>I.4 Synthèse des nanofils de silicium</i>	<i>49</i>
I.4.1 Approche top-down	49
I.4.2 Approche bottom-up.....	50
I.4.2.1 Dépôt chimique en phase gaz (CVD).....	50
I.4.2.2 Evaporation du monoxyde de silicium (SiO)	52
I.4.2.3 Epitaxie par jet moléculaire (MBE).....	52
I.4.2.4 Ablation laser.....	53

I.4.2.5	Dépôt en milieu liquide.....	53
I.5	Conclusions.....	54
II	Techniques expérimentales	56
II.1	Synthèse des nanofils de silicium.....	56
II.1.1	Evaporation par canon à électrons.....	56
II.1.2	Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)	56
II.1.3	Electrodes synthétisées.....	58
II.2	Caractérisations électrochimiques.....	60
II.2.1	Montage des cellules	60
II.2.2	Cyclage galvanostatique.....	61
II.2.3	Test de puissance.....	63
II.3	Techniques d'analyse des électrodes après cyclage	64
II.3.1	Microscopie électronique à balayage	64
II.3.2	Microscopie électronique en transmission	65
II.3.2.1	Principe.....	65
II.3.2.2	Analyse morphologique – la tomographie électronique	66
II.3.2.3	Analyse chimique – spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS)	69
II.3.3	Résonnance magnétique nucléaire du solide (RMN)	71
II.4	Conclusion	72
III	Etude des mécanismes de lithiation et délithiation des nanofils de silicium par RMN et microscopie électronique en transmission	74
III.1	Etude du premier cycle galvanostatique par RMN MAS ^7Li	75
III.1.1	La RMN MAS appliquée aux électrodes de silicium.....	75
III.1.2	Protocole expérimental.....	76
III.1.2.1	Cyclage des batteries	76
III.1.2.2	Préparation des rotors de RMN.....	78
III.1.3	Résultats des analyses RMN MAS ^7Li	79
III.1.3.1	Intensités des spectres.....	79
III.1.3.2	Déplacements chimiques des spectres	82
III.1.3.3	Influence du diamètre des nanofils	84
III.1.4	Conclusions	86
III.2	Etude de la première lithiation des électrodes de nanofils de silicium par MET – EELS	87
III.2.1	Introduction	87
III.2.1.1	La spectroscopie EELS appliquée aux électrodes de silicium.....	87
III.2.1.2	Précautions particulières pour l'étude des électrodes de batterie Li-ion.....	88
III.2.2	Protocole expérimental.....	89
III.2.3	Résultats de l'analyse MET-EELS des nanofils de silicium	90
III.2.3.1	Dégradation de l'échantillon sous faisceau.....	90
III.2.3.2	Etude de la première lithiation des nanofils de silicium par MET-EELS.....	91
III.2.3.3	Analyse d'une électrode de nanofils de silicium à l'état délithié.....	106

III.2.4	Conclusions des analyses MET-EELS sur le premier cycle	108
III.2.4.1	Analyse de nanofils de silicium lors de la première lithiation.....	108
III.2.4.2	Analyse de nanofils de silicium à l'état délithié.....	109
III.3	Etude de la morphologie des nanofils de silicium par tomographie électronique en transmission.....	110
III.3.1	Préparation et choix des échantillons pour les études 3D	111
III.3.2	Acquisition des séries de projection.....	112
III.3.2.1	Choix des paramètres d'acquisition	112
III.3.2.2	Acquisition des séries de projection.....	112
III.3.2.3	Tenue des échantillons sous faisceau électronique.....	113
III.3.3	Etude 3D des nanofils délithiés jusqu'à différents potentiels de fin de délithiation .	114
III.3.3.1	Analyse du volume des nanofils délithiés jusqu'à 2 V	114
III.3.3.2	Analyse du volume des nanofils délithiés jusqu'à 0,8 V.....	115
III.3.3.3	Analyse du volume des nanofils délithiés jusqu'à 0,6 V.....	117
III.3.4	Bilan et discussion des résultats de l'étude morphologique 3D	118
III.4	Conclusions	119

IV Etude du vieillissement des électrodes de nanofils de silicium et exploration de voies d'amélioration de la durée de vie 122

IV.1	Introduction : vieillissement dans les conditions standards	122
IV.2	Influence de la limitation en capacité	123
IV.2.1	Principe	123
IV.2.2	Limitation de la lithiation	125
IV.2.3	Limitation de la délithiation	130
IV.2.4	Influence du régime de courant.....	132
IV.3	Influence du cut-off de délithiation	132
IV.3.1	Cyclages sans additif.....	133
IV.3.2	Cyclages avec additifs.....	134
IV.3.2.1	Influence des additifs	134
IV.3.2.2	Influence du potentiel de fin de délithiation pour un cyclage limité en lithiation à 900 mAh.g ⁻¹	136
IV.3.2.3	Cyclage complet.....	141
IV.4	Analyses après cyclage.....	143
IV.4.1	Echantillons étudiés.....	143
IV.4.2	MEB	144
IV.4.2.1	Après 20 cycles	144
IV.4.2.2	En milieu de cyclage	145
IV.4.2.3	En fin de cyclage.....	147
IV.4.3	Electrochimie	148
IV.4.4	RMN.....	150
IV.4.5	Conclusions des analyses après cyclage.....	154
IV.5	Conclusion.....	156

V	Vers une cellule Li-ion complète avec une anode à base de nanofils de silicium.....	158
V.1	<i>Augmentation du rendement coulombique.....</i>	<i>159</i>
V.1.1	Influence du régime de courant du premier cycle	159
V.1.2	Dépôts de polymères sur les électrodes de nanofils de silicium.....	161
V.1.2.1	<i>Dépôt des polymères.....</i>	<i>162</i>
V.1.2.2	<i>Performances électrochimiques des électrodes de nanofils de silicium avec revêtement polymère.....</i>	<i>166</i>
V.1.3	Prélithiation de électrodes de nanofils de silicium.....	169
V.2	<i>Augmentation de la capacité surfacique</i>	<i>174</i>
V.2.1	Synthèse des électrodes de nano-arbres de silicium.....	175
V.2.2	Test de puissance des électrodes de nano-arbres de silicium	179
V.2.3	Vieillissement des électrodes de nano-arbres de silicium	182
V.3	<i>Cellule complète.....</i>	<i>186</i>
V.3.1	Cyclage en cellule complète.....	186
V.3.2	Cellule complète avec les électrodes de nano-arbres de silicium.....	187
V.3.3	Cellule complète avec une électrode de nanofils pré lithiés.....	188
V.4	<i>Conclusion</i>	<i>191</i>
	Conclusion générale	193
	Liste des Figures	196

Introduction générale

L'accès à l'énergie est depuis longtemps vu comme un moteur de progrès pour nos sociétés. On comprend alors que la demande énergétique ait explosé, notamment depuis la révolution industrielle au XIX^{ème} siècle, et que les ressources énergétiques soient toujours au cœur de nombreux enjeux géopolitiques. En raison de l'accroissement de la population mondiale et de l'augmentation de la demande énergétique dans le monde, notamment dans les pays émergents, nous sommes aujourd'hui confrontés à un véritable défi énergétique. Comme illustré sur le graphe de la Figure 1a), une large majorité de la demande mondiale en énergie repose aujourd'hui sur des sources d'énergies fossiles (pétrole, charbon, gaz) dont la combustion est à l'origine d'émissions de gaz à effet de serre (GES), tels que le CO₂, le CH₄, et le N₂O. Ceci a mené à une augmentation de la concentration atmosphérique de ces gaz au cours du XX^{ème} siècle, comme illustré sur la Figure 1b). Le récent rapport du Groupe d'Expert Intergouvernemental sur l'évolution du climat (GIEC) confirme que cette augmentation de la concentration des gaz à effet de serre est vraisemblablement la principale cause du réchauffement climatique (+ 0,85 °C en moyenne) observé entre 1880 et 2012². Ce changement climatique peut avoir de nombreuses conséquences sur notre environnement, liées notamment à la fonte des glaces, à la montée du niveau de la mer ou encore à l'occurrence plus fréquente d'épisodes climatiques extrêmes.

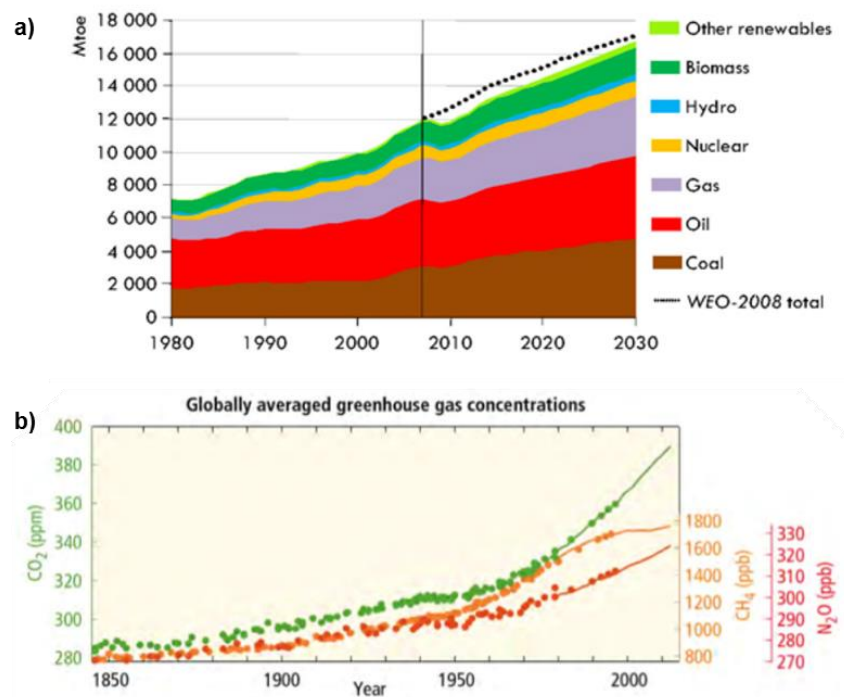


Figure 1 : (a) Répartition des sources d'énergie dans le monde en 2007¹. (b) Evolution des concentrations atmosphériques en gaz à effet de serre entre 1850 et 2010².

Différents scénarios d'évolution du taux d'émissions de CO₂ ont été envisagés par l'agence internationale de l'énergie¹ et le GIEC², en fonction du degré d'effort consenti au niveau mondial pour limiter les émissions de GES. Ces différents scénarios sont illustrés sur la Figure 2a). La courbe d'émission la plus haute correspond au cas où aucun effort supplémentaire de réduction des GES n'est

¹ World Energy Outlook. International Energy Agency (IEA) (2009).

² Pachauri, R.K., Allen, M.R., Barros, V.R., Broome, J., et al. Climate change 2014: Synthesis Report – Summary for Policymakers, GIEC (2014).

consenti au niveau mondial, tandis que les courbes les plus basses correspondent au cas où des politiques contraignantes sont mises en place pour limiter les émissions et encourager une utilisation raisonnée du sol. Ces différents scénarios se traduisent par une divergence dans les prévisions d'évolution de la température au cours du XXI^{ème} siècle, comme présenté sur la Figure 2b). Dans le scénario le plus optimiste, la température se stabilise et l'augmentation de température reste finalement inférieure à 2°C par rapport à l'ère pré-industrielle. Au contraire, dans le cas où les émissions de CO₂ suivent la tendance actuelle, l'élévation de température atteint les 4°C dès 2100. Ces graphes illustrent la nécessité de réduire nos émissions de gaz à effet de serre afin de limiter les changements climatiques et leurs effets qui peuvent être dramatiques dans certaines zones.

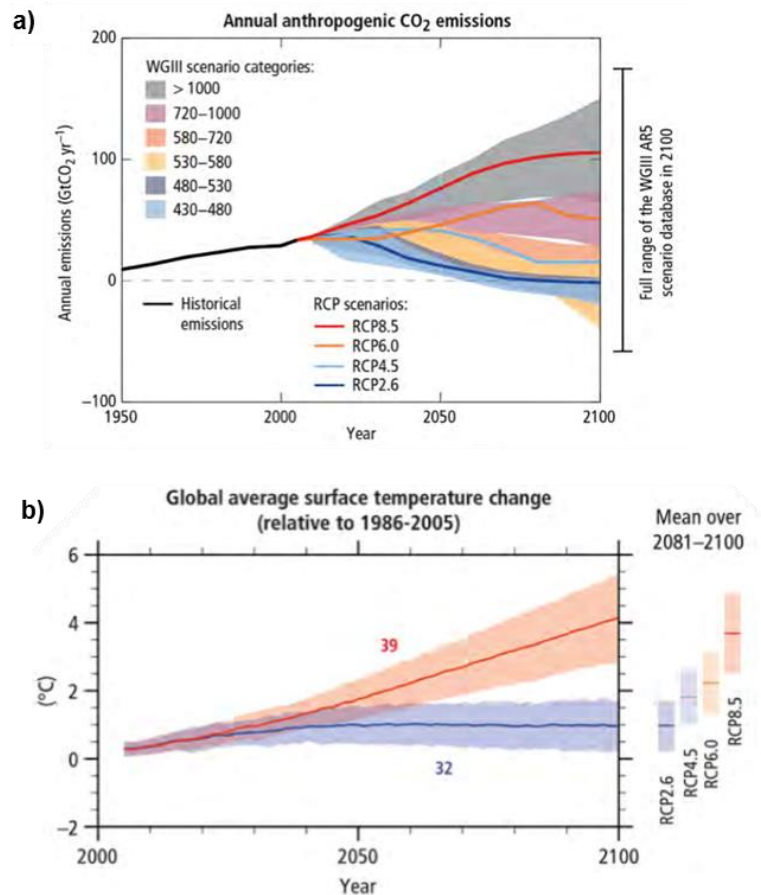


Figure 2 : Prévisions d'évolution au cours du XXI^{ème} siècle des émissions de CO₂ (a) et de l'élévation de la température (b) en fonction des différents scénarios prévus par le GIEC².

Selon Enerdata, les transports représentent 23 % des émissions de CO₂ mondiale³, ce qui en fait un des secteurs le plus fortement émetteur. Le parc automobile des pays émergents est de plus amené à augmenter dans les prochaines années, ce qui devrait accentuer les rejets de CO₂. Des efforts sont donc demandés aux constructeurs pour diminuer la consommation des véhicules. Dans le cas du secteur automobile européen, ceci se traduit notamment par l'imposition de normes d'émissions de CO₂ de plus en plus contraignantes. La norme actuelle est de 130 g de CO₂ par km mais la réglementation prévoit de réduire ce niveau à 95 g de CO₂ d'ici 2020⁴. Ceci correspond à une consommation de 3,7 L/100km qui est l'objectif de consommation moyenne de tous les véhicules neufs vendus en 2020 en Union Européenne. Cette tendance est observée partout dans le monde, avec

³ Donnée disponible sur Institut français du pétrole (<http://www.ifpenergiesnouvelles.fr/Espace-Decouverte/Les-cles-pour-comprendre/Le-changement-climatique>)

⁴ Règlement (CE) n° 443/2009 du Parlement européen et du Conseil du 23 avril 2009

par exemple des valeurs cibles pour 2020 de 113g de CO₂ aux US ou de 119g de CO₂ en Chine⁵. Des normes encore plus contraignantes seront probablement imposées aux véhicules pour les années suivantes, ce qui nécessite un important travail d'adaptation de la part des constructeurs.

Différents leviers sont disponibles pour atteindre ces objectifs. Le premier consiste à optimiser la consommation des véhicules thermiques en travaillant sur les rendements des moteurs, l'allègement de la structure, l'aérodynamisme ou encore les pneus. Mais pour aller plus loin et atteindre notamment des valeurs de 50g de CO₂ par km qui seront probablement imposées après 2020, une hybridation des véhicules sera nécessaire⁵. Différents degrés d'hybridation sont possibles, depuis la simple introduction d'un système de « stop-and-start » pour aider au démarrage (micro-hybridation), en passant par les véhicules hybrides ayant une double motorisation, des véhicules hybrides rechargeables (PHEV), dont l'autonomie en « mode électrique » est plus importante que pour un simple hybride et dont les batteries peuvent être rechargées par l'utilisateur, jusqu'aux véhicules 100% électriques (VE).

On peut noter que la combustion des carburants fossiles issus du pétrole dégage, en plus des GES, des gaz polluants et des particules fines qui participent de façon importante à la pollution des villes. L'utilisation de véhicules électriques permet de supprimer les émissions de gaz polluants pendant l'étape de la conduite, ce qui participe à l'amélioration de la qualité de l'air en ville. Cependant, il ne faut pas oublier qu'il est nécessaire de produire l'électricité pour recharger les véhicules. Le véritable gain en terme d'émission de gaz polluants varie alors selon le mix énergétique utilisé pour produire cette électricité. L'ADEME a par exemple comparé les quantités de gaz à effet de serre émises au cours de la vie du véhicule pour des véhicules thermiques et pour deux véhicules électriques. Les émissions du premier VE sont estimées dans le cas du mix énergétique français peu carboné en raison de la proportion importante de l'énergie nucléaire (76,5 % en 2012). Les émissions du second VE sont estimées dans le cas du mix énergétique allemand dans lequel 44,1 % de la production d'électricité provient du charbon. Cependant, même dans ce cas moins favorable, le véhicule électrique devient plus intéressant que les véhicules thermiques à partir d'un certain kilométrage (~ 80 000 km).

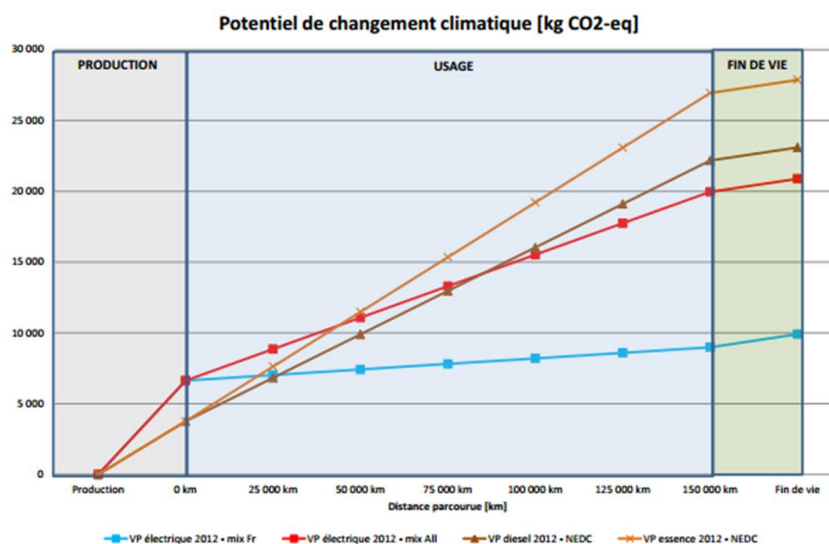


Figure 3 : Emission de gaz à effet de serre (en kg d'équivalent CO₂) pour les véhicules électriques français et allemand et les véhicules thermique essence et diesel en 2012. Source : ADEME⁶

⁵Le Véhicule 2l/100km : un grand programme d'avenir mobilisateur. Ateliers de la filière automobile www.pfa-auto.fr (Octobre 2013)

En plus de cette problématique des émissions de gaz, le secteur automobile est confronté à l'enjeu de l'épuisement annoncé des réserves de pétrole mondiales. Les chiffres d'estimation des réserves de pétrole varient entre 970 et 1370 milliards de barils selon les différentes sources⁷. En maintenant le rythme actuel de production, ceci correspond à une durée de vie inférieure à 50 ans. L'électrification des véhicules apparaît alors comme un moyen de pérenniser nos moyens de déplacement, dans l'hypothèse où des sources d'énergie renouvelables sont utilisées pour produire cette électricité.

Le développement des véhicules électriques suppose le développement de batteries de plus en plus compactes et bon marché. D'importants progrès ont été effectués ces dernières années grâce à l'apparition des batteries au lithium qui présentent actuellement les plus grandes densités d'énergie. Malgré cela, l'autonomie demeure limitée par rapport aux véhicules thermiques et les temps de recharge sont assez longs. Le coût de ces technologies reste par ailleurs élevé. Ces freins expliquent probablement que la part de marché du véhicule électrique reste pour l'instant inférieure à 1 % du marché de l'automobile. De nombreuses voies sont donc explorées pour améliorer les performances des batteries telles que la densité d'énergie, la puissance ou encore la durée de vie en cyclage. Pour cela, il est nécessaire de disposer de matériaux d'électrode qui restent stables au cours des cycles de charge/décharge successifs.

Dans ce contexte, des solutions de rupture sont à l'étude et les nanotechnologies constituent une voie de recherche à prendre en compte, en raison de leurs propriétés hors-normes. De par leur taille réduite et leur grande surface de réactivité, les objets nanométriques possèdent notamment des propriétés de transport des électrons et des ions qui permettent une accélération des procédés électrochimiques, ce qui est particulièrement intéressant dans la perspective d'une application dans les batteries Li-ion⁸. Leur résistance mécanique constitue également un avantage indéniable pour former des électrodes qui maintiennent leur intégrité après cyclage. La nanostructuration des électrodes a été étudiée sur différents types d'électrodes, négatives comme positives, mais dans ce domaine, c'est probablement le cas des électrodes de silicium qui a fait l'objet des recherches les plus abondantes ces dernières années.

Profitant de l'expertise du LPICM et plus particulièrement de l'équipe Nanomade dans la synthèse de nanomatériaux, cette thèse s'inscrit ainsi dans un cadre pluridisciplinaire, afin d'étudier les possibilités d'utilisation d'électrodes à base de nanofils de silicium dans des batteries lithium-ion. Le premier chapitre de cette thèse s'attachera à présenter le contexte bibliographique de ce sujet. Le chapitre 2 sera ensuite consacré à la présentation des techniques de synthèse et de caractérisation qui ont été utilisées dans la suite des travaux. La description des électrodes de nanofils de silicium utilisées accompagnera cette présentation. Dans le chapitre 3, nous nous intéresserons aux mécanismes de lithiation et délithiation lors des tout premiers cycles qui peuvent s'avérer déterminants pour la stabilité ultérieure des électrodes. Dans le chapitre 4, c'est le vieillissement des électrodes de nanofils de silicium qui sera étudié, avec un objectif de compréhension des mécanismes de vieillissement et d'augmentation de la durée de vie des électrodes. Ces chapitres 3 et 4 s'appuieront sur des cyclages en

⁶ Agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie (ADEME) *Elaboration selon les principes des ACV des bilans énergétiques, des émissions de gaz à effet de serre et des autres impacts environnementaux induits par l'ensemble des filières de véhicules électriques et de véhicules thermiques* (2013).

⁷ Institut français du pétrole (<http://www.ifpenergiesnouvelles.fr/Espace-Decouverte/Les-grands-debats/Quel-avenir-pour-le-petrole/La-notion-de-reserves>)

⁸ Song, M.-K., Park, S., Alamgir, F.M., Cho, J., Liu, M., Nanostructured electrodes for lithium-ion and lithium-air batteries: the latest developments, challenges, and perspectives, *Materials Science and Engineering R* **72**, 203-252 (2011).

semi-cellule, c'est-à-dire effectués face à une électrode de lithium métallique et qui constituent une première étape incontournable pour l'étude de nouveaux matériaux d'électrode. Nous nous interrogerons finalement dans le chapitre 5 sur la possibilité de constitution d'une cellule complète Li-ion intégrant une électrode à base de silicium nanostructuré et sur les problématiques amenées par la suppression de l'électrode de lithium métallique.

CHAPITRE 1

Etude bibliographique

I Etude bibliographique

I.1 Les accumulateurs électrochimiques

I.1.1 Historique¹

Piles et accumulateurs sont des systèmes permettant de convertir l'énergie chimique en énergie électrique. La spécificité des accumulateurs est que la réaction chimique est réversible, ce qui permet de charger et décharger la cellule. Un assemblage de plusieurs accumulateurs constitue une batterie, même si par abus, ce terme est souvent utilisé pour désigner un accumulateur. Si la première pile, attribuée à Alessandro Volta, est apparue en 1800, suivie par la pile Daniell en 1836 et la pile alcaline Zn/MnO₂ Leclanché en 1866, les premiers accumulateurs ont été inventés par Gaston Planté en 1859. Il s'agit des batteries au plomb, qui sont encore largement présentes aujourd'hui, équipant notamment la quasi-totalité de nos véhicules thermiques. Leur principal avantage est leur faible coût mais elles présentent de faibles énergies et puissances spécifiques. De plus, leur cyclabilité est réduite et leur vie calendaire faible en température¹.

Pour augmenter la densité d'énergie, de nouveaux types d'accumulateurs sont progressivement apparus au cours du XX^{ème} siècle. La technologie nickel-cadmium, a été proposée dès 1900 par Waldmar Jungner, mais c'est son étanchéification en 1947 qui a permis le déploiement de cette technologie robuste et plus performante. Cependant, la forte toxicité du cadmium pose des problèmes écologiques, ce qui a mené au développement, à partir de 1975, des nickel-métal-hydrure, moins toxiques et possédant une plus grande densité d'énergie.

L'utilisation du lithium dans les générateurs électrochimiques a été imaginée par Hajek² dès 1949, mais c'est la découverte de l'intercalation réversible du lithium dans des disulfures comme TiS₂^{3,4} et MoS₂⁵ qui a permis le développement des accumulateurs rechargeables au lithium dans les années 1970. De nombreux problèmes de sécurité ont cependant été rencontrés sur les premières batteries qui utilisaient une électrode en lithium métallique et un électrolyte liquide. Deux solutions ont été proposées pour remédier à ces problèmes. La première a été proposée par M. Armand⁶ et consiste à remplacer l'électrolyte liquide par un électrolyte solide en polymère, on parle alors de batterie Li-polymère. La seconde, proposée en 1980 par D.W. Murphy⁷ et B. Scrosati⁸, consiste à remplacer l'électrode de lithium métallique par un matériau hôte qui accueille du lithium de façon réversible. C'est Sony qui en 1991 a commercialisé pour la première fois cette technologie appelée Li-ion. Depuis, ces deux types de batteries se sont largement développées et sont utilisées dans la quasi-totalité des appareils électroniques mobiles ainsi que dans les véhicules électriques les plus récents.

¹ Tarascon, J.M., Histoire et évolution des technologies d'accumulateurs, *Collège de France*, (2011)

² Hajek, J., *Brevet français*, 8 Oct. (1949).

³ Leblanc-Soreau, A., Danot, M., Trichet, L., Rouxel, J., *Mater. Res. Bull.*, **9**, 191-197 (1974)

⁴ Whittingham, M.S. Electrical Energy Storage and Intercalation Chemistry. *Science*, **192**, 1126-1127 (1976).

⁵ Whittingham, M.S. Gamble, F.R., The lithium intercalates of the transition metal dichalcogenides. *Mater. Res. Bull.*, **10**, 363-371 (1975).

⁶ Armand, M., Chabagno, J.M., Duclot, M.J., *Second International Meeting on Solid Electrolytes, St. Andrews, Scotland*, (1978).

⁷ Armand, M., Murphy, D.W., *Materials for Advanced Batteries, Plenum Press, New York*, (1980).

⁸ Lazzari, M., Scrosati, B., A Cyclable Lithium Organic Electrolyte Cell Based on Two Intercalation Electrodes. *J. Electrochem. Soc.*, **127**, 773-774 (1980).

De très nombreux travaux de recherche sont actuellement en cours pour améliorer ces batteries au lithium^{9,10}. Il s'agit tout d'abord d'améliorer leurs performances électrochimiques en augmentant leur densité d'énergie et leur durée de vie. Concernant la densité d'énergie, en plus des travaux consistant à trouver de nouvelles électrodes de batterie lithium-ion plus performantes, des technologies de rupture comme le lithium-soufre ou le lithium-air sont à l'étude mais demeurent pour l'instant loin d'une application commerciale. Une autre performance électrochimique importante recherchée est leur aptitude à supporter de forts courants sans perte de capacité. En effet, la recharge rapide de la batterie, nécessaire pour de nombreuses applications, nécessite d'imposer un courant de charge plus élevé.

Par ailleurs, les coûts des batteries au lithium demeurent aujourd'hui élevés, ce qui peut être limitant pour certaines applications comme le véhicule électrique où la batterie représente une grande partie du coût total du produit.

Enfin, étant donné la croissance attendue des volumes de production, il est nécessaire de travailler à développer de nouvelles électrodes basées sur des matériaux abondants et accessibles comme par exemple le manganèse, le fer ou le titane¹⁰, et d'utiliser des procédés d'élaboration plus respectueux de l'environnement. Avec le développement de ces accumulateurs, se pose également la question des ressources en lithium. Les études actuelles estiment qu'elles seront suffisantes, y compris en envisageant un développement massif du véhicule électrique au cours du siècle à venir^{11,12}. Un point important ne doit cependant pas être oublié. Si les sources accessibles de lithium sont abondantes, elles sont cependant loin d'être réparties de façon homogène sur la surface du globe. La grande majorité de ces ressources sont en effet concentrées sur quelques pays d'Amérique du Sud. Par ailleurs, les méthodes de production devront encore être améliorées afin de pouvoir supporter l'explosion des demandes annoncées. Dans ce contexte, le recyclage demeure donc une voie à développer. L'utilisation de batteries au sodium permettrait par ailleurs de remédier au problème d'approvisionnement étant donné l'abondance et le faible coût de ce matériau¹³. Les performances en termes de densité d'énergie et de durabilité ne sont cependant pas au niveau des batteries au lithium.

I.1.2 Principe de fonctionnement¹⁴

Le fonctionnement d'un accumulateur électrochimique repose sur le principe d'une conversion d'énergie chimique en énergie électrique, grâce à des réactions d'oxydo-réduction réversibles se produisant au niveau des matériaux d'électrodes. Ce type de réactions implique un transfert d'électron d'un matériau à l'autre à travers le circuit extérieur.

Un accumulateur est constitué de deux électrodes : une anode, ou électrode négative, et une cathode, ou électrode positive. Ces deux électrodes sont immergées dans un électrolyte qui permet le transfert des ions d'une électrode à une autre. Il est généralement constitué d'un solvant liquide dans lequel est dissout le sel qui assure la conductivité ionique. Certaines batteries utilisent cependant un

⁹ Tarascon, J.-M. Key challenges in future Li-battery research. *Philos. Trans. A. Math. Phys. Eng. Sci.* **368**, 3227–3241 (2010).

¹⁰ Dunn, B., Kamath, H. & Tarascon, J.-M. Electrical Energy Storage for the Grid: A Battery of Choices. *Science*, **334**, 928–935 (2011).

¹¹ Grosjean, C., Miranda, P. H., Perrin, M. & Poggi, P. Assessment of world lithium resources and consequences of their geographic distribution on the expected development of the electric vehicle industry. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **16**, 1735–1744 (2012)

¹² Speirs, J., Contestabile, M., Houari, Y. & Gross, R. The future of lithium availability for electric vehicle batteries. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **35**, 183–193 (2014)

¹³ Ellis, B. L. & Nazar, L. F. Sodium and sodium-ion energy storage batteries. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **16**, 168–177 (2012).

¹⁴ Linden, D., Reddy, T.B., *Handbook of Batteries*, McGraw-Hill, New York, 3rd ed., (2002)

électrolyte solide qui est conducteur ionique. Il faut noter que l'électrolyte n'est pas conducteur électronique et que l'échange des électrons se fait donc par le circuit extérieur.

Lors de l'utilisation de la batterie, soit durant sa décharge, l'électrode négative est oxydée, ce qui libère des ions positifs et des électrons. L'électrode positive est quant à elle réduite et consomme ces ions et électrons. Il se crée ainsi un flux d'ions à l'intérieur de la cellule grâce à la conductivité ionique de l'électrolyte, comme schématisé sur la Figure 4. Les électrons sont quant à eux collectés sur le collecteur de courant de la négative et transmis à l'autre électrode via le circuit extérieur, ce qui correspond à la création d'un courant électrique.

Lors de la recharge de l'accumulateur, les réactions inverses se produisent aux électrodes grâce au courant fourni par un générateur dans le circuit extérieur, qui amène les électrons jusqu'à l'électrode négative pour provoquer la réaction de réduction. C'est la réaction d'oxydation qui se produit alors à l'électrode positive. Ce fonctionnement est schématisé sur la Figure 4.

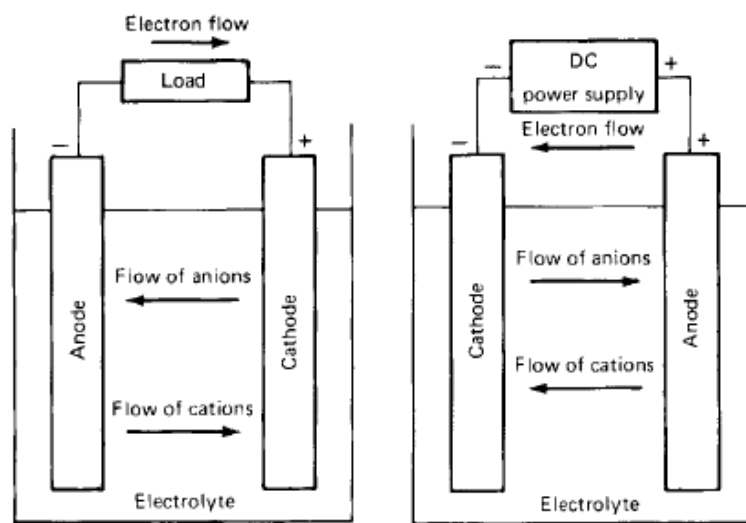


Figure 4 : Fonctionnement d'un accumulateur électrochimique pendant la décharge (à gauche) et la charge (à droite)¹⁴

I.1.3 Grandeurs caractéristiques

Les grandeurs caractéristiques permettant de comparer les performances de différentes cellules sont détaillées ci-dessous :

- La tension de cellule (E), (ou force électromotrice : f.e.m.) : elle correspond à la différence de potentiel entre l'électrode positive et l'électrode négative. Le potentiel de chaque électrode dépend de la nature du matériau actif utilisé.

- La capacité (Q) : elle correspond à la quantité de charges que peut délivrer la cellule à un courant donné, elle s'exprime en Ampère-heure (Ah). La capacité est analogue à la taille d'un réservoir de charges. Notons qu'une cellule est optimisée lorsque les capacités des électrodes négatives et positives sont égales (même réservoir de charge). On peut estimer les performances des électrodes par leur capacité spécifique ou capacité massique, qui s'exprime en Ah.kg^{-1} et qui correspond au rapport de la capacité sur la masse de l'électrode considérée. La capacité spécifique théorique d'une électrode dépend du nombre d'électrons pouvant être échangés au cours d'une même charge ou d'une même décharge par mole de matériau actif. Elle peut être déterminée à partir de la formule suivante, où M est la masse molaire du matériau et F la constante de Faraday:

$$capacité_{théorique} = \frac{F * n e^{-} \text{échangés}}{3600 * M} \text{ (en mAh.g}^{-1} \text{ ou Ah.kg}^{-1}\text{)} \quad (\text{Équation 1})$$

- L'énergie : elle correspond au produit de la force électromotrice de la batterie par sa capacité ; elle correspond à l'aire sous la courbe tension=f(capacité) (cf. Figure 5) et est exprimée en Wh ou kWh. La densité d'énergie qui permet de comparer les technologies entre elles s'exprime en Wh/kg ou en Wh/L. Il faut noter que la batterie finale n'est pas constituée uniquement des matériaux actifs mais contient aussi les collecteurs de courant, l'électrolyte, ainsi que le contenant et les connexions électriques. Tous ces composants ne sont pas électroactifs mais participent à la masse et au volume de la batterie. La densité d'énergie réelle de la batterie sera donc inférieure à la densité d'énergie théorique déterminée à partir des seuls matériaux d'électrode.

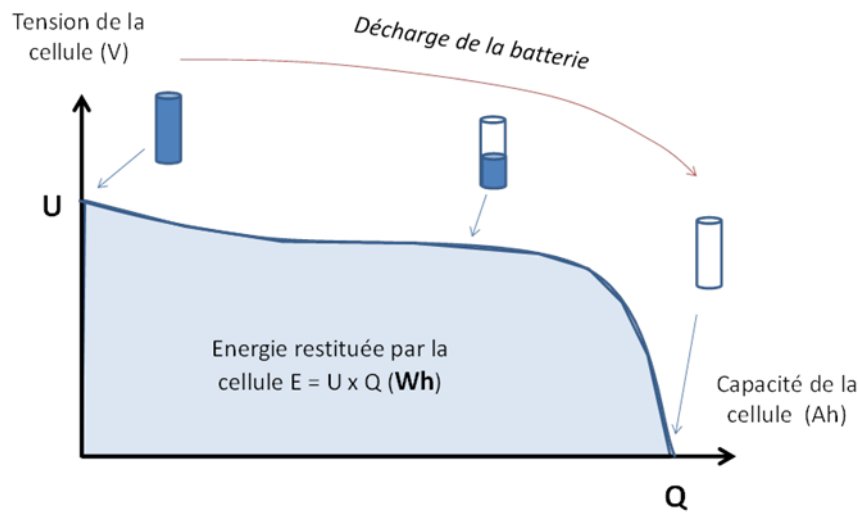


Figure 5 : Courbe de la tension de la cellule en fonction de la capacité lors de la décharge d'un accumulateur

- La puissance : elle correspond au rapport de l'énergie sur le temps, c'est-à-dire la vitesse à laquelle on peut fournir ou extraire de l'énergie de la batterie.

- L'état de charge : ou SOC (pour State of Charge) qui correspond au pourcentage de capacité disponible de la batterie ; si on fait l'analogie avec un réservoir, l'état de charge correspond au niveau de remplissage du réservoir.

- La résistance interne : elle détermine la chute de tension lors du passage du courant dans la batterie, il faut donc la minimiser ; elle évolue en fonction du vieillissement de l'accumulateur et de la température.

I.1.4 Accumulateurs pour le véhicule électrique

I.1.4.1 Historique des véhicules électriques¹⁵

L'idée de développer des véhicules entièrement électriques n'est pas récente. En effet, l'invention de la batterie au plomb par Gaston Planté en 1859 permit l'apparition des premières automobiles électriques dès la seconde moitié du XIX^{ème} siècle. A titre d'exemple, on peut citer la « Jamais Contente » (cf. Figure 6) qui en 1899 battit le record de vitesse avec 106 km/h. Ces véhicules

¹⁵ Histoire du véhicule électrique : un long processus de maturation, Institut de la mobilité durable Renault-ParisTech, www.mobilite-durable.org (2011).

présentaient alors de nombreux avantages par rapport à leurs premiers concurrents thermiques : silence de fonctionnement, facilité d'utilisation, robustesse et possibilité de démarrer le moteur sans manivelle. Cependant, les progrès du moteur à explosion, l'apparition du démarreur électrique, et surtout l'abondance du pétrole au début du XX^{ème} siècle ont conduit à un développement massif des véhicules thermiques qui présentaient l'avantage d'avoir une bien meilleure autonomie. Par ailleurs, d'après l'historien de l'automobile Mathieu Flonneau : « pour certains observateurs de l'époque, la voiture électrique manque de virilité. Pas assez puissante, trop silencieuse, elle est d'ailleurs particulièrement appréciée des femmes. Dans une société encore très machiste, le véhicule thermique, fumant et pétaradant, paraît au contraire plus sensationnel, plus exclusif. » Tous ces éléments expliquent la mise à l'écart du véhicule électrique pendant le XX^{ème} siècle, même s'il revient sur scène à plusieurs reprises en périodes de crise pour tenter de s'affranchir de la dépendance au pétrole, comme lors des guerres mondiales ou lors des chocs pétroliers.

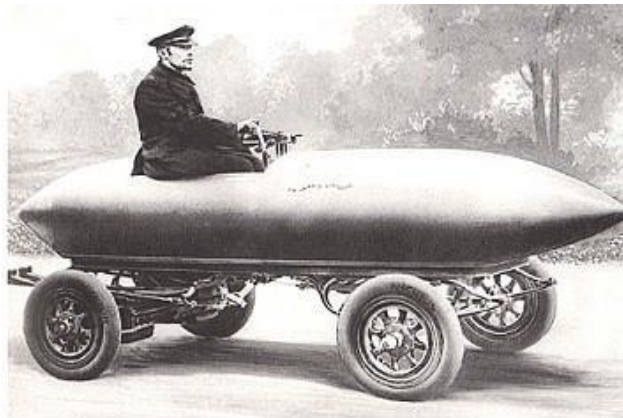


Figure 6 : La « Jamais Contente » (1899)

L'engouement pour les voitures électriques est réapparu ces dernières années, avec d'une part les progrès effectués sur les batteries et d'autre part la prise de conscience des différents enjeux liés à l'utilisation des véhicules thermiques actuels. Si l'automobile était d'abord vue comme un symbole de liberté et de puissance, son image commence à évoluer à la fin du XX^{ème} siècle. En effet, les véhicules thermiques utilisent des carburants fossiles, ce qui pose problème à cause de la diminution annoncée des réserves de pétrole et de l'augmentation des prix à moyen terme, mais aussi à cause des différents gaz émis lors de la combustion de ces carburants. Il s'agit d'une part de gaz à effet de serre, dans un contexte de réchauffement climatique, mais également de gaz polluants et de particules fines, qui contribuent de façon importante à la mauvaise qualité de l'air en ville. L'électrification apparaît ainsi comme une réponse aux enjeux de mobilité durable.

L'apparition dans les années 1990 de la motorisation hybride qui associe un moteur électrique et un moteur thermique et le succès de la Toyota Prius montre que le marché s'ouvre lentement à des modes de propulsion alternatifs. Ces premiers véhicules hybrides utilisent encore des batteries au plomb ou au nickel ayant une densité d'énergie limitée. Mais l'essor des batteries au lithium, issues du monde l'électronique portable, ouvre de nouvelles voies pour des véhicules 100% électriques présentant une autonomie satisfaisante.

1.1.4.2 Quelles batteries pour les véhicules électriques ?

Différents degrés d'hybridation sont possibles pour les véhicules, la machine électrique pouvant être utilisé comme simple boost ou comme source unique de propulsion du véhicule. A ces

différents degrés d'hybridation peuvent correspondre différents types de batteries, en fonction des besoins en termes d'autonomie électrique. Pour la micro-hybridation, une grande autonomie n'est pas nécessaire et des batteries au plomb suffisent à assurer cette électrification. Pour des véhicules hybrides non rechargeables, le véhicule doit être capable de rouler quelques kilomètres en mode électrique mais c'est le mode thermique qui assure l'autonomie du véhicule sur les longues distances. La densité d'énergie intermédiaire des batteries au nickel est donc adaptée à ce type de véhicule. La Toyota Prius est par exemple équipée d'une batterie NiMH. Cependant, il faut noter qu'aujourd'hui, de plus en plus de véhicules hybrides sont également équipés de batteries au lithium, plus légères. Enfin, pour atteindre une autonomie plus significative en mode électrique, pour des PHEV ou VE, des batteries plus performantes sont nécessaires. Les technologies au lithium sont alors les plus adaptées grâce à leur grande densité d'énergie.

La plupart des véhicules électriques développés par les constructeurs ces dernières années utilisent une batterie Li-ion¹⁵. C'est le cas par exemple de la Renault Zoé et de la Nissan Leaf qui sont les deux modèles électriques les plus vendus en France en 2013 et 2014¹⁶ et qui revendiquent une autonomie de l'ordre de 200 km¹⁷. C'est également la technologie qui équipe les voitures Tesla Model S qui affichent une autonomie record de 480 km¹⁷. Le groupe Bolloré a quant à lui fait le choix de la technologie Li-Polymère pour sa Blue Car, utilisée notamment par le service de partage Autolib¹⁵.

1.1.4.3 De la cellule au pack batterie¹⁸

Pour concevoir un véhicule électrique ayant une autonomie satisfaisante, il est nécessaire d'avoir une batterie avec une grande énergie et donc avec une tension élevée. La tension d'une unité électrochimique Li-ion (c'est-à-dire un couple anode/cathode) étant de l'ordre de 3,7 V, il est donc nécessaire d'en mettre en grand nombre en série.

Etant donné que l'électrolyte est sous forme liquide et que les matériaux sont sensibles à l'air, il est nécessaire d'avoir un conditionnement étanche. Cette étanchéité est assurée au niveau de la première enveloppe qui est la cellule. Une cellule est un empilement de plusieurs électrodes, alternativement positives et négatives, chaque pôle étant évidemment séparé de l'autre par un séparateur. Cette cellule est remplie d'électrolyte liquide et fermée de façon hermétique, en ayant tout de même préalablement pris soin de laisser sortir une partie du collecteur de courant de chaque feuille d'électrode pour pouvoir relier la cellule au circuit électrique. Ce type de cellule a donc une forme prismatique. L'emballage quant à lui peut être souple (cellule pouch en aluminium plastifié) ou métallique. Il existe également des cellules Li-ion de forme cylindrique, dans lesquelles les électrodes ne sont pas simplement empilées mais enroulées.

Les cellules sont ensuite introduites dans un module. C'est au niveau du module qu'est installé le système de refroidissement qui consiste à faire passer un fluide (liquide ou air) entre les différentes cellules. Plusieurs modules sont montés en série pour former un pack batterie. Le schéma de la Figure 7 est un récapitulatif de ces différentes échelles rencontrées, depuis l'électrode jusqu'au pack batterie introduit dans le véhicule électrique.

¹⁶ Chiffres de vente & immatriculation de voitures électriques en France. Automobile-Propre. www.automobile-propre.com (consulté en décembre 2014)

¹⁷ Fiches voitures Automobile-Propre www.automobile-propre.com/voitures/

¹⁸ P.A. Nelson, K.G. Gallagher, I. Bloom, and D.W. Dees. Modeling the Performance and Cost of Lithium-Ion Batteries for Electric-Drive Vehicles, 2nd edition, Argonne National Laboratory - Chemical Sciences and Engineering Division (2012)

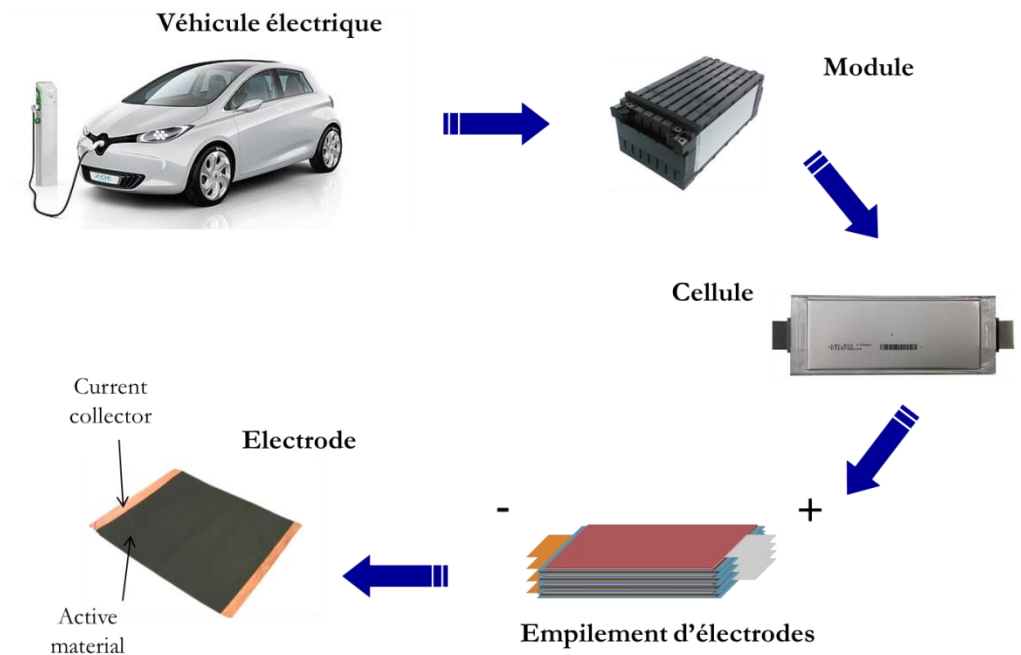


Figure 7 : Schéma descriptif des différents composants d'une batterie de véhicule électrique

Un véhicule électrique dispose de deux réseaux électriques différents. C'est le principal, celui qui assure au véhicule son autonomie et permet sa recharge, qui est alimenté par la batterie Li-ion. Un réseau secondaire de tension beaucoup plus faible (14 V) est utilisé pour tous les besoins électriques annexes tels que l'éclairage ou encore les calculateurs. Ce réseau est comparable à celui utilisé dans une voiture thermique qui présente également quelques besoins électriques.

I.2 Les batteries lithium-ion

I.2.1 Intérêts du lithium

Le lithium est un élément particulièrement intéressant dans le cadre du développement des batteries. En effet, le potentiel du couple Li/Li^+ est l'un des plus bas de tous les éléments ($-3,05 \text{ V}$ à 25°C par rapport à l'ENH)¹⁴. Ainsi, il permet de créer des systèmes électrochimiques ayant une f.e.m. supérieure à la plupart des autres technologies existantes (cf. Tableau 1).

De plus, avec un rayon de 78 ppm, l'ion lithium est le plus petit des ions métalliques, ce qui lui confère une grande mobilité lors de l'intercalation/désintercalation dans un matériau et lors de la migration dans les structures ou l'électrolyte. Cela lui permet également de s'insérer dans les sites vacants de nombreuses mailles cristallines pour former une grande variété de composés.

Enfin, grâce à sa faible masse volumique ($0,53 \text{ g.cm}^{-3}$)¹⁴, le lithium permet d'avoir une densité d'énergie massique bien plus importante qu'avec les autres systèmes de stockage électrochimique (cf. Figure 8).

Type	Energie massique (Wh/kg)	Energie volumique (Wh/l)	Tension nominale (V)	Durée de vie (cycles)
plomb	35	70	2,0	200 – 250
Ni-Cd	35	100	1,2	400 – 500
NiMH	75	240	1,2	400 – 500
Li-ion	150	400	4,1	>1000

Tableau 1 : comparaison des différents types d'accumulateurs¹⁴

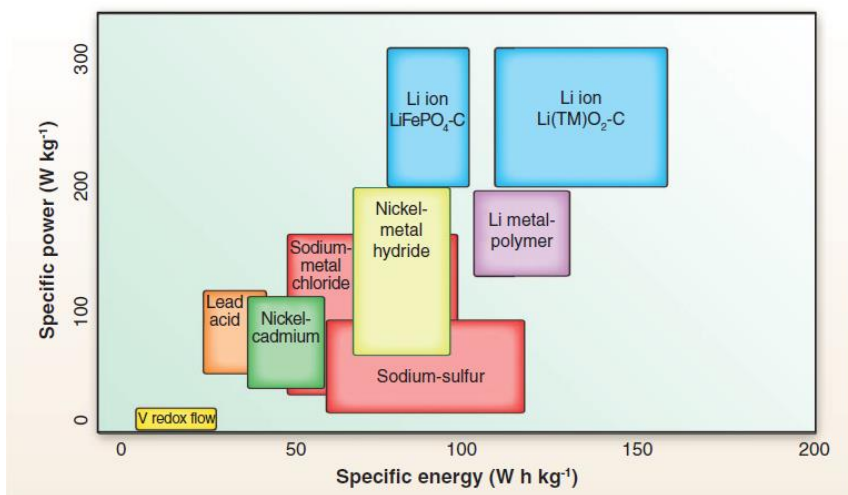


Figure 8 : Différentes technologies d'accumulateurs en fonction de leur énergie et puissance spécifiques¹⁰

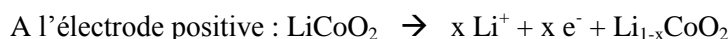
I.2.2 Principe de fonctionnement

La batterie lithium-ion est basée sur l'échange réversible de l'ion lithium entre une électrode positive, le plus souvent un oxyde de métal de transition (cobalt, nickel, manganèse) lithié et une électrode négative en graphite qui vient remplacer le lithium métallique. Le graphite est utilisé car il est capable d'insérer des ions Li^+ entre ses feuillets pour former un composé LiC_6 . L'emploi d'un électrolyte aprotique est obligatoire pour pouvoir travailler aux potentiels des électrodes sans

dégradation excessive. Un électrolyte couramment utilisé est constitué du sel LiPF_6 dissous dans un mélange de carbonate d'éthylène (EC) et de carbonate de diméthyle (DMC).

Comme pour tous les accumulateurs électrochimiques, une réaction d'oxydo-réduction à l'intérieur de la batterie induit un transfert d'ions Li^+ entre les deux électrodes, qui s'accompagne d'un échange d'électrons dans le circuit extérieur, comme illustré sur la Figure 9.

Par exemple, pour une batterie lithium-ion composée d'une électrode négative en graphite et d'une électrode positive en LiCoO_2 , les réactions chimiques qui se produisent à chaque électrode lors de la charge sont:



Les réactions inverses sont observées lors de la décharge. Ainsi les ions lithium s'insèrent alternativement dans l'électrode positive ou négative pendant la charge et la décharge, ce qui a valu à ces accumulateurs le surnom de batteries « rocking chair »¹⁹. Pour l'insertion et l'extraction du lithium dans une électrode, on parle également de lithiation et de délithiation. On peut alors définir le rendement coulombique du cyclage comme le rapport de la capacité déchargée sur la capacité chargée. Un cyclage parfaitement réversible se traduit par un rendement coulombique de 100 %, valeur dont il faut pouvoir s'approcher au maximum.

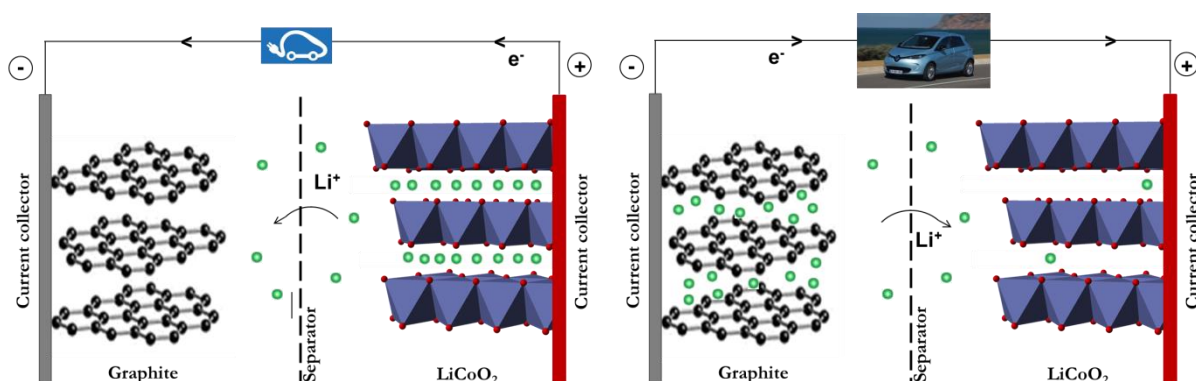


Figure 9 : Principe de fonctionnement d'une batterie lithium-ion pendant la charge (à gauche) et la décharge (à droite)

Les potentiels des électrodes sont définis en prenant comme référence la réaction élémentaire $\text{Li} \rightarrow \text{Li}^+ + \text{e}^-$. Cette référence correspond à un potentiel de -3,05 V par rapport à l'électrode normale à hydrogène.

I.2.3 Matériaux d'électrode

Les différents matériaux d'électrode peuvent être classés en fonction de leur capacité et de leur potentiel de fonctionnement. Pour obtenir une batterie avec une grande densité d'énergie, il est nécessaire d'avoir une grande différence de potentiel entre les deux électrodes. Pour cela, les électrodes négatives doivent avoir un potentiel réduction/oxydation bas, typiquement le plus proche possible de celui du lithium, tandis que les électrodes positives doivent travailler à haut potentiel. De plus, les électrodes doivent avoir une grande capacité spécifique, ce qui signifie qu'ils doivent pouvoir accueillir et échanger une grande quantité de lithium au cours d'une même charge ou d'une même

¹⁹ B. Scrosati, Lithium Rocking Chair Batteries: An Old Concept? *J. Electrochem. Soc.* **139**, 2776 (1992)

décharge (cf. Equation 1). Les principaux matériaux étudiés actuellement sont présentés sur la Figure 10.

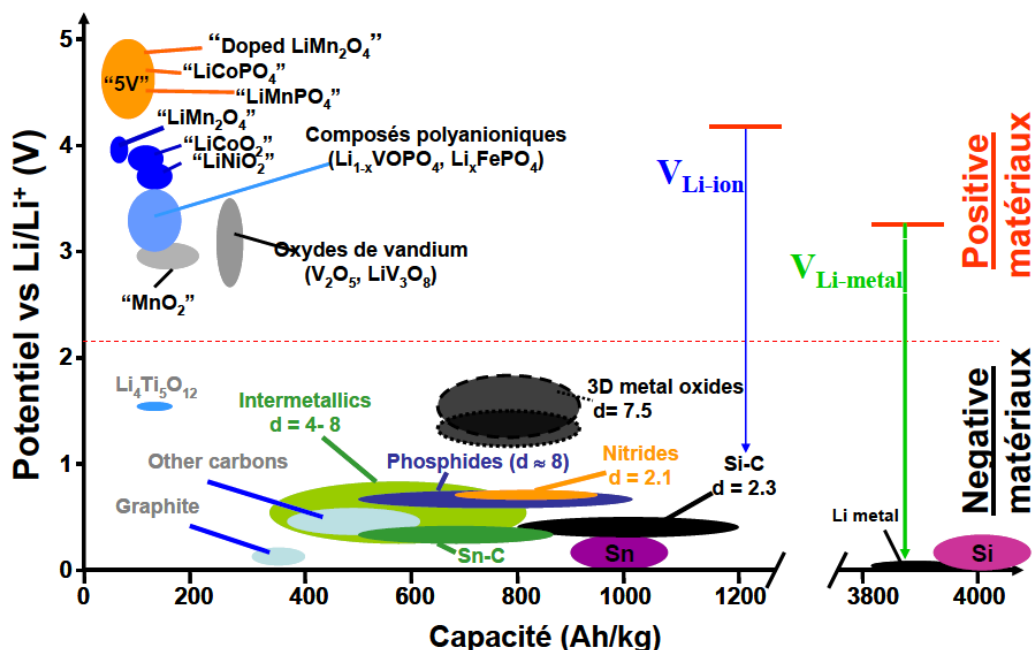


Figure 10 : Classification des principaux matériaux d'électrode en fonction de leur capacité et de leur potentiel¹

1.2.3.1 Electrode positive^{20,21,22}

Les principaux matériaux d'électrode positive sont des structures cristallines présentant des sites vacants dans lesquels le lithium peut s'insérer de façon réversible. Ils peuvent être divisés en trois catégories qui sont représentées sur la Figure 11 : les oxydes lamellaires, les structures spinelles et les structures olivines.

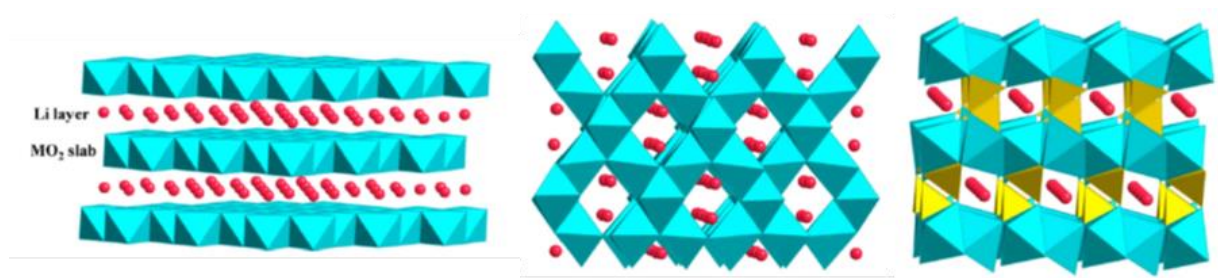


Figure 11 : structure cristallographiques des 3 principaux types d'électrodes positives : oxydes lamellaires (à gauche), spinelles (au milieu) et olivines (à droite)²²

²⁰ Whittingham, M.S. Lithium Batteries and Cathode Materials. Chem. Rev. 104, 4271–4301 (2004).

²¹ Whittingham, M.S. Ultimate Limits to Intercalation Reactions for Lithium Batteries Chem. Rev. 114, 11414–11443 (2014).

²² Xu, B., Qian, D., Wang, Z. & Meng, Y. S. Recent progress in cathode materials research for advanced lithium ion batteries. Mater. Sci. Eng. R Reports 73, 51–65 (2012).

Composés lamellaires LiMO_2

LiCoO_2 , proposé pour la première fois par K. Mizushima et J.B. Goodenough en 1980²³, est le matériau de cathode majoritairement utilisé dans les batteries Li-ion commerciales. Il présente lorsqu'il est cyclé entre 3,5 V et 4,2 V par rapport au lithium et une capacité de 140 mAh.g^{-1} , ce qui correspond à seulement la moitié de sa capacité théorique car le départ de plus de 0,5 Li entraîne une instabilité de la structure et pose des problèmes de sécurité. Le risque reste maîtrisé pour des petites batteries d'appareils électroniques mais devient plus difficilement contrôlable pour des packs multi-cellules utilisés dans un véhicule électrique. Par ailleurs, les problèmes de coût liés à l'utilisation du cobalt ont également motivé le remplacement de ce matériau par de nouveaux oxydes lamellaires.

L'utilisation de deux métaux ou plus permet généralement d'augmenter la stabilité de la structure. Un grand nombre de ces solutions solides a été étudié dans différentes proportions, notamment en intégrant du nickel, du manganèse ou de l'aluminium. Les matériaux les plus largement étudiés, et développés commercialement, sont les composés $\text{Li}(\text{Ni},\text{Mn},\text{Co})\text{O}_2$ (NMC) et $\text{Li}(\text{Ni},\text{Co},\text{Al})\text{O}_2$ (NCA) qui présentent une capacité légèrement plus importante (jusqu'à 180 mAh.g^{-1}) et supportent des plus hauts potentiels que LiCoO_2 .

En 2001, Lu et al.²⁴ ont pour la première fois reporté un nouveau type de composés lamellaires combinant une structure de type NMC avec Li_2MnO_3 . Ces nouveaux composés $\text{Li}[\text{Li}_{1/9}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{5/9}]\text{O}_2$ sont appelés Li-rich en raison d'un excès d'ions Li^+ qui permet d'atteindre des capacités supérieures à 250 mAh.g^{-1} . Cependant, les performances en termes d'irréversibilité au premier cycle, de durée de vie et de tenue à fort régime restent à améliorer.

Composés spinelles

De nombreux composés à structure spinelle ont été étudiés comme alternative bon marché au composé LiCoO_2 , le plus utilisé étant le LiMn_2O_4 . Ce composé a été proposé pour la première fois par Thackeray *et al.* en 1983²⁵ mais présente malheureusement une faible durée de vie à cause notamment d'une dissolution des ions Mn^{2+} dans l'électrolyte et de changements de phases pendant le cyclage²².

Des substitutions partielles du manganèse par d'autres métaux ont permis d'améliorer les performances de ce type de matériaux, notamment avec la composition $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$. L'avantage de ce nouveau composé est qu'il présente des plateaux d'insertion du lithium à très haut potentiel (4,1 V et 4,7 V vs Li^+/Li), tandis qu'il possède une capacité similaire à celle du LiCoO_2 (140 mAh.g^{-1}). Cependant le problème est que les électrolytes actuels se dégradent à des potentiels si hauts, entraînant la formation d'une couche surfacique instable à la surface de l'électrode. Il est donc préalablement nécessaire de développer de nouveaux électrolytes plus stables pour pouvoir tester ces composés « haut potentiel ».

Olivines LiMPO_4

L'utilisation de LiFePO_4 comme matériau de cathode a été évoqué pour la première fois en 1997²⁶. Le principal avantage de ce matériau par rapport aux oxydes lamellaires est qu'il utilise des

²³ K. Mizushima, P.C. Jones, P.J. Wiseman, J.B. Goodenough, Li_xCoO_2 ($0 < x < 1$): A new cathode material for batteries of high energy density. *Mater. Res. Bull.*, 15, 783-789 (1980).
(ref à ajouter cf mail JP)

²⁴ Lu, Z., MacNeil D.D., & Dahn, J. R. Layered Cathode Materials $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Li}(1/3 - 2x/3)\text{Mn}(2/3 - x/3)]\text{O}_2$ for Lithium-Ion Batteries *Electrochem. Solid-State Lett.* 4, A191 (2001).

²⁵ Thackeray, M.M., David, W.I.F., Bruce, P.G. Goodenough, J.B. Lithium insertion into manganese spinels. *Materials Research Bulletin*, 18, 461-472 (1983).

²⁶ Padhi., A.K., Nanjundaswamy, K.S., Goodenough J.B., Phospho-olivines as Positive-Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries. *J. Electrochem. Soc.* 144, 1188-1194 (1997).

éléments abondants de la croûte terrestre et non nocifs pour l'environnement. De plus sa bonne stabilité chimique le rend plus sécuritaire que les oxydes lamellaires. Il présente un potentiel de travail de 3,5 V vs Li^+/Li et sa capacité est légèrement supérieure à celle de LiCoO_2 , avec une valeur de 160 mAh.g^{-1} . Il possède par contre une faible conductivité qui empêche de récupérer toute la capacité du matériau, même à très faible régime²⁶. Ces problèmes de conductivité ont pu être en partie surmontés grâce à l'utilisation de particules nanométriques²⁷ ou encore grâce à l'utilisation d'un revêtement de carbone conducteur en surface des particules²⁸.

1.2.3.2 Electrode négative

Lithium

Le lithium apparaît comme l'un des matériaux d'anode les plus intéressants en raison de sa capacité spécifique très élevée et de son potentiel de travail très bas. L'inconvénient des électrodes de lithium métallique est que lors de la réduction des ions Li^+ pendant la recharge, ces derniers peuvent se déposer de façon singulière. Il se forme ainsi progressivement ce que l'on appelle des dendrites qui posent un problème de sécurité car elles peuvent perforer le séparateur et entrer en contact avec l'électrode positive, provoquant par la même un court-circuit qui peut, entre autre, se manifester sous la forme d'un départ de flammes. Plusieurs incidents sont ainsi survenus avec des téléphones et des ordinateurs portables au début du développement des batteries au lithium, ce qui a mené au développement des batteries Li-ion qui ne contiennent plus de lithium sous forme métallique. Une autre possibilité pour s'affranchir des risques de court-circuit lié à la formation des dendrites, consiste à utiliser un électrolyte solide. Ces batteries sont appelées Lithium-Polymère. Leur inconvénient principal est qu'elles nécessitent de chauffer à des températures d'environ 70°C - 80°C pour assurer une bonne conductivité ionique dans l'électrolyte solide.

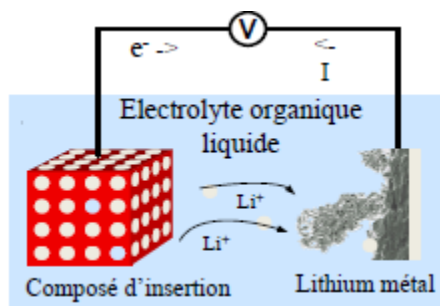
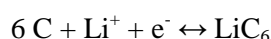


Figure 12 : Formation des dendrites de lithium pour un accumulateur avec une électrode de lithium métallique et un électrolyte liquide¹

Carbone

C'est la découverte de l'intercalation réversible du lithium dans le graphite²⁹ qui a permis l'apparition des premières batteries lithium-ion dans les années 80^{7,8}. Dans ce matériau, le lithium peut s'insérer entre les feuillets du graphite jusqu'à former le composé LiC_6 ³⁰ qui correspond à une capacité théorique de 372 mAh.g^{-1} .



²⁷ Delacourt, C., Poizot, P., Levasseur, S. Masquelier, C., Size Effects on Carbon-Free LiFePO_4 Powders – The Key to Superior Energy Density. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 9 (2006) A352-A355

²⁸ Ravet, N., Besner, S., Simoneau, M., Vallée, A., Armand, M., Brevet d'invention, *Hydro-Québec*, (1999).

²⁹ Guerard, D., Herold, A. Intercalation of lithium into graphite and other carbons. *Carbon* **13**, 337-345 (1975).

³⁰ C.S. Wang, G.T. Wu, W.Z. Li, Lithium insertion in ball-milled graphite. *J. Power Sources* **76**, 1–10 (1998).

Un des principaux avantages du graphite est son potentiel de fonctionnement très bas, entre 0,2 et 0,05 V vs Li^+/Li qui permet de former des batteries Li-ion ayant une grande différence de potentiel entre les deux électrodes et donc une grande densité d'énergie. De plus, le graphite présente une très bonne stabilité en cyclage, grâce notamment à la faible expansion volumique (~10 %) associée à l'insertion du lithium entre ses feuillets. Enfin, un dernier avantage non négligeable est que c'est un matériau abondant et peu cher.

Cependant, la capacité du graphite reste limitée à cause du faible nombre d'ions lithium pouvant s'intercaler dans la structure (cf. Figure 13). D'autres formes de carbone présentant une plus grande capacité ont été étudiées, comme par exemple les nanotubes de carbone dont la capacité peut atteindre les 1000 mAh.g⁻¹ lorsqu'ils sont soumis à un traitement spécifique créant des défauts³¹. Cependant, leurs inconvénients sont qu'ils souffrent d'une large capacité irréversible au premier cycle et qu'ils ne sont pas aussi bon marché que le graphite.

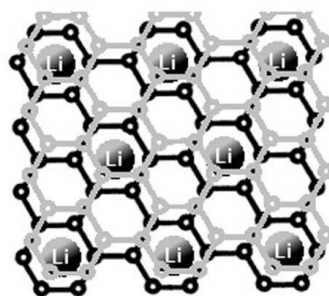
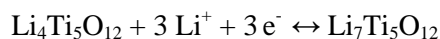


Figure 13 : Schéma de l'intercalation du lithium entre les feuillets de graphite (composé LiC_6)³²

Titanates

Le $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ est un autre exemple de matériau d'intercalation étudié en tant qu'électrode négative de batterie lithium-ion. La réaction d'intercalation est la suivante :



Sa capacité est plus faible que celle du graphite (175 mAh.g⁻¹) et son potentiel de fonctionnement est plus élevé (1,55 V vs Li^+/Li) donc la densité d'énergie des batteries lithium-ion utilisant cette électrode de titanate est assez faible. Le fait que le potentiel de fonctionnement soit plus élevé peut malgré tout constituer un avantage intéressant. D'une part, cela permet de limiter les problèmes de dégradation de l'électrolyte à la surface des électrodes. D'autre part, ce potentiel est plus éloigné du potentiel de réduction du lithium métallique donc les risques de dépôt de lithium métallique (ou « lithium plating ») sont éloignés avec ce type d'électrode, ce qui améliore grandement la durée de vie.

Mais son principal avantage est que l'intercalation du lithium dans sa structure spinelle se fait quasiment sans variation de volume³³. Il est ainsi souvent désigné comme « zero strain insertion material », ce qui permet de contribuer à une très bonne stabilité du cyclage. Sa conductivité électronique est faible mais différentes stratégies telles que du dopage par différents cations ou anions ou encore des modifications de surface ont permis d'améliorer significativement les performances à

³¹ Maurin, G., Bousquet, Ch., Henn, F., Bernier, P., Almairac, R., Simon, B., Electrochemical intercalation of lithium into multiwall carbon nanotubes. *Solid State Ionics* **136–137**, 1295-1299 (2000).

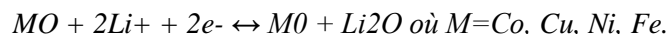
³² Casas, C. De & Li, W. A review of application of carbon nanotubes for lithium ion battery anode material. *J. Power Sources* **208**, 74–85 (2012).

³³ Aldon, L., Kubiak, P., Womes, M., Jumas, J.C., Olivier-Fourcade, J., Tirado, J.L., Corredor, J.I. & Perez Vicente, C. *Chem. Mater.* **16**, 5721-5725 (2004).

fort régime³⁴, ce qui en fait aujourd'hui un bon candidat pour le développement de batteries lithium-ion à forte puissance.

Matériaux de conversion

Les deux types de composés évoqués précédemment (carbone et titanate) sont des composés d'intercalation, c'est-à-dire que le lithium vient s'insérer dans les sites vacants d'une structure cristalline. Les matériaux de conversion sont un autre type de matériau d'électrode négative^{35,36}. Parmi eux, on peut citer les oxydes de métaux de transition comme CoO, CuO et Fe₂O₃ qui ont été intensivement étudiés. En présence des ions Li⁺, la réaction de réduction suivante est observée :



Dans cette réaction, l'oxyde est converti en métal, de nature et structure différente, d'où l'appellation de « réaction de conversion ». Elle conduit à des nanoparticules métalliques au sein d'une matrice amorphe de Li₂O. Certains de ces matériaux peuvent avoir une capacité jusqu'à quatre fois supérieure à celle du graphite mais leur principal inconvénient réside dans le fait qu'ils possèdent une cinétique de réaction lente entraînant une forte polarisation du système et une faible efficacité énergétique³⁷.

Alliages

Une autre possibilité pour l'insertion des ions lithium dans un matériau est la formation d'un alliage. De nombreux métaux et semi-conducteurs sont en effet réactifs avec le lithium, parmi lesquels on peut notamment citer le silicium, l'étain, l'aluminium ou encore le germanium. La formation de ces alliages lithiés par électrochimie a été démontrée dès les années 1970^{38,39,40}. Leur principal avantage est qu'ils peuvent généralement accueillir plus de lithium que les composés d'intercalation, ce qui leur confère une grande capacité spécifique théorique. Les matériaux cités présentent ainsi des capacités de 2 à 10 fois supérieures à celles du graphite, comme présenté dans le Tableau 2. Le plus intéressant à ce titre est le silicium qui a une capacité théorique de 4200 mAh.g⁻¹. Leur potentiel de lithiation est en général légèrement supérieur à celui du graphite, ce qui pourrait réduire le risque de dépôt de lithium métallique à la surface de l'électrode mais il reste quand même en dessous de celui des électrodes de titanate et permet d'atteindre des tensions de cellules satisfaisantes.

Un inconvénient majeur de ces matériaux est que la formation des alliages s'accompagne de variations volumiques importantes qui créent de fortes contraintes mécaniques et réduisent considérablement la durée de vie des électrodes. L'exemple du silicium sera détaillé dans la suite de cette thèse (partie I.3).

³⁴ Yi, T.-F., Jiang, L.-J., Shu, J., Yue, C.-B., Zhu, R.-S. & Qiao, H.-B. Recent development and application of Li₄Ti₅O₁₂ as anode material of lithium ion battery. *J. Phys. Chem. Solids* **71**, 1236–1242 (2010).

³⁵ Poizot, P., Laruelle, S., Grugeon, S., Dupont, L., Tarascon, J.M. Nano-sized transition-metal oxides as negative-electrode materials for lithium-ion batteries. *Nature*, **407**, 496-499 (2000).

³⁶ Cabana, J., Monconduit, L., Larcher, D., Palacín, M.R. Beyond intercalation-based Li-ion batteries: the state of the art and challenges of electrode materials reacting through conversion reactions. *Adv. Mater.* **22** E170-E192 (2010).

³⁷ Taberna, P.L., Mitra, S., Poizot, P., Simon, P., Tarascon, J.M. High rate capabilities Fe₃O₄-based Cu nano-architected electrodes for lithium-ion battery applications. *Nat. Mater.* **5**, 567-573 (2006).

³⁸ Dey, A.N., Electrochemical Alloying of Lithium in Organic Electrolytes. *J. Electrochem. Soc.*, **118**, 1547-1549 (1971).

³⁹ Rao, B.M.L., Francis, R.W., Christopher, H.A., Size Effects in the Electrochemical Alloying and Cycling of Electrodeposited Aluminum with Lithium. *J. Electrochem. Soc.*, **124**, 1490-1492 (1977).

⁴⁰ Lai, S.C., Solid lithium-silicon electrode. *J. Electrochem. Soc.*, **123**, 1196-1197 (1976).

Matériaux	Li	C	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	Si	Sn	Al	Bi
Phase lithiée	Li	LiC ₆	Li ₇ Ti ₅ O ₁₂	Li _{4,4} Si	Li _{4,4} Sn	LiAl	Li ₃ Bi
Capacité spécifique (mAh.g ⁻¹)	3862	372	175	4200	994	993	385
Capacité volumique (mAh.cm ⁻³)	2047	837	613	9786	7246	2681	3765
Changement volumique (%)	100	12	1	320	260	96	215
Potentiel	0	0,05	1,6	0,4	0,6	0,3	0,8

Tableau 2 : Comparaison de la composition de la phase lithiée, des capacités spécifiques et volumiques théoriques, des changements volumiques associés à la formation de la phase lithiée, et du potentiel de travail de différents matériaux d'anode (D'après Zhang⁴¹ et Park et al.⁴²).

I.2.4 Electrolyte⁴³

L'électrolyte est composé d'un ou plusieurs solvants, d'un sel de lithium et éventuellement, d'additifs. C'est aux interfaces électrodes / électrolyte qu'auront lieu les réactions d'oxydoréduction régissant le bon fonctionnement de l'accumulateur. L'électrolyte doit donc répondre à différents critères¹⁴ :

- Être stable électrochimiquement aux potentiels imposés par les deux électrodes. Cette stabilité peut être soit d'ordre thermodynamique, soit d'ordre cinétique par le développement d'une couche de passivation le protégeant durablement d'une dégradation de ces composants.

- Être stable thermiquement, c'est-à-dire rester à l'état liquide sur toute la plage d'utilisation de l'accumulateur. Pour cela, les solvants doivent avoir une température de fusion et d'ébullition adaptées. On peut également ajouter une faible tension de vapeur, afin de limiter la montée en pression du système lors d'une montée en température.

- Avoir une bonne conductivité ionique, imposant aux solvants d'avoir une forte constante diélectrique, pour dissocier le sel, et une faible viscosité. Les sels doivent également avoir un faible point de fusion, traduisant de faibles énergies de liaison entraînant une dissolution aisée.

- Être capable d'imprégner suffisamment les séparateurs.

- Être inerte aux autres composants de l'accumulateur (séparateur, liant, collecteur, etc.)

En plus de ces caractéristiques, la toxicité et le coût de l'électrolyte doivent être pris en compte.

En accord avec ces restrictions, les carbonates sont la famille de solvants la plus couramment utilisée. Au sein même de cette famille, on distingue deux groupes de carbonates : les linéaires et les cycliques. Les formules chimiques des principaux carbonates utilisés sont présentés sur la Figure 14. Dans des conditions normales d'utilisation, les solvants linéaires, présentant une faible viscosité, sont associés à des solvants cycliques qui, de par leurs constantes diélectriques élevées, permettent une bonne dissociation du sel de lithium.

⁴¹ Zhang, W. J. A review of the electrochemical performance of alloy anodes for lithium-ion batteries. *J. Power Sources* **196**, 13–24 (2011).

⁴² Park, C.-M., Kim, J.-H., Kim, H. & Sohn, H.-J. Li-alloy based anode materials for Li secondary batteries. *Chem. Soc. Rev.* **39**, 3115–41 (2010).

⁴³ Xu, K., Non aqueous liquid electrolytes for lithium-based rechargeable batteries. *Chem. Rev.*, **104**, 4303–4417 (2004).

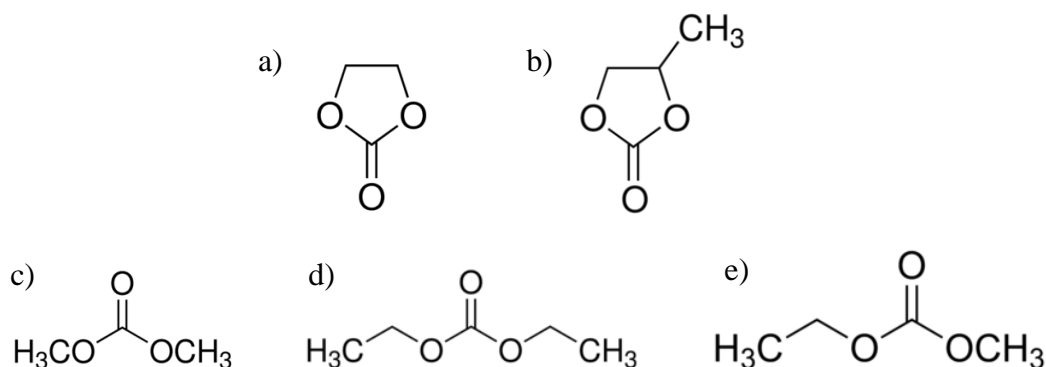


Figure 14 : Formule chimique des principaux carbonates utilisés comme solvants d'électrolyte de batterie lithium-ion (a) EC : ethylene carbonate, (b) PC : propylene carbonate, (c) DMC : dimethyl carbonate, (d) DEC : diethyl carbonate, (e) EMC : ethylmethyl carbonate

Des liquides ioniques ont été étudiés plus récemment pour remplacer les carbonates⁴⁴. Un liquide ionique est un sel ou un mélange de sels qui est liquide à température ambiante, d'où le nom de « sel fondu à température ambiante » qu'on retrouve souvent dans la littérature. Les liquides ioniques possèdent la particularité d'avoir une pression de vapeur très faible, donc une volatilité négligeable. De plus, ils présentent une grande stabilité thermique et sont non-inflammables. Ces propriétés en font des composés très intéressants dans la conception de nouveaux électrolytes. Qu'ils soient utilisés en tant qu'additifs dans des électrolytes standards ou qu'ils remplacent les solvants organiques, ils permettent en effet d'améliorer la sécurité des accumulateurs. Un des principaux inconvénients des liquides ioniques est leur viscosité importante qui peut entraîner des problèmes de conductivité et de mouillabilité des électrodes.

Quant au sel de lithium, il a pour objectif d'assurer une conductivité ionique de l'électrolyte en enrichissant le milieu en ions Li⁺. Ce sel doit être soluble dans les solvants organiques précités. De nombreux sels de lithium ont été étudiés, comme le LiClO₄, le LiBF₄, le LiAsF₆, ou encore le LiN(CF₃SO₂)₂ (appelé aussi LiTFSI) et le LiC(C₂O₄)₂ (appelé aussi LiBOB). Mais le plus largement utilisé actuellement est le LiPF₆ car il présente le meilleur compromis de propriétés par rapport à ses homologues : conductivité ionique, constante de dissociation, mobilité ionique, stabilité anodique. Ce sel est cependant très sensible à l'eau, avec laquelle il peut réagir selon la réaction suivante : $\text{LiPF}_6 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{LiF} + \text{POF}_3 + 2\text{HF}$. Les électrolytes doivent donc être préparés à partir de solvants parfaitement anhydres et sous atmosphère contrôlée.

I.2.5 Solid Electrolyte Interface (SEI)^{45,46}

Les potentiels de travail des électrodes négatives comme le graphite ou le silicium sont compris entre 0 et 1 V vs Li⁺/Li, ce qui est en dehors des domaines de stabilité électrochimique des électrolytes. Cependant, le cyclage des batteries lithium-ion reste possible à des potentiels aussi bas grâce à la formation d'une couche de passivation au premier cycle. En effet, on assiste en dessous de 1 V vs Li⁺/Li à une réduction des composés de l'électrolyte à la surface de l'électrode négative et à la

⁴⁴ Passerini, S., Henderson, W.A., Secondary batteries – Lithium rechargeable systems – Lithium-ion – Electrolyte: Ionic liquids. *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources* **5**, 85-91 (2009)

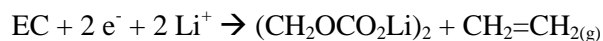
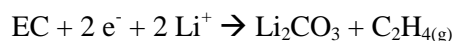
⁴⁵ Aurbach, D. Electrode–solution interactions in Li-ion batteries: a short summary and new insights. *J. Power Sources* **119-121**, 497–503 (2003).

⁴⁶ Agubra, V. a. & Fergus, J. W. The formation and stability of the solid electrolyte interface on the graphite anode. *J. Power Sources* **268**, 153–162 (2014).

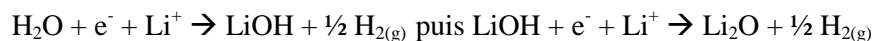
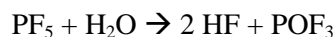
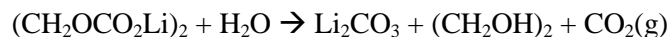
création d'une couche surfacique appelée SEI (Solid Electrolyte Interphase). Cette couche est constituée de produits insolubles organiques et inorganiques issus de la réduction de l'électrolyte.

Une SEI stable et continue est considérée comme un facteur critique car une fois formée au premier cycle, elle joue un rôle de couche de passivation et permet d'éviter la dégradation de l'électrolyte tout au long du cyclage. Elle permet par ailleurs le passage des ions lithium qui peuvent ainsi atteindre le matériau actif et assurer un cyclage réversible de l'électrode. Elle peut également avoir un rôle dans le maintien de l'intégrité de l'électrode après les insertions et extractions successives du lithium.

La SEI sur l'électrode de graphite a été beaucoup étudiée depuis une vingtaine d'années, aussi bien sa composition que ses mécanismes de formation, ou encore sa morphologie. Les électrolytes basés sur la présence du solvant EC (Figure 14a) sont particulièrement intéressants pour former la SEI sur cette électrode. Il peut être associé à différents co-solvants dans la famille des carbonates et à différents sels de lithium. Dans les compositions les plus couramment utilisées, il est associé à un carbonate linéaire comme le DMC, et au sel LiPF₆. Les principales réactions de dégradation pour ce type d'électrolyte sont les suivantes :



Les traces d'eau présentes dans l'électrolyte peuvent également réagir avec ces produits. Il est donc important de maintenir un faible taux d'H₂O dans l'électrolyte.



Après un cyclage prolongé ou en cas de passage à haute température (>60°C), une augmentation de l'épaisseur de la SEI peut être observée.

1.3 Les électrodes de silicium

1.3.1 Avantages et inconvénients du silicium

Le silicium est un matériau semi-conducteur de la colonne IV du tableau périodique. Sa phase cristalline présente une structure de type diamant avec un paramètre de maille de 3,57 Å, mais il peut également être produit sous forme amorphe.

Les électrodes à base de silicium ont été beaucoup étudiées ces dernières années, en vue de remplacer les électrodes de graphite qui équipent la quasi-totalité des batteries Li-ion actuelles. Leur principal avantage est leur capacité spécifique particulièrement élevée, de l'ordre de celle du lithium métallique. Leur capacité théorique est de 4200 mAh.g⁻¹ en supposant la formation du composé Li₂₂Si₅. Cependant, le composé le plus fortement lithié observé à température ambiante est la phase cristalline Li₁₅Si₄^{47,48}. Un autre atout de ce matériau est son abondance. Il représente en effet 28 % de la croûte terrestre, ce qui en fait donc un très bon candidat pour une large utilisation dans les batteries dans le cadre d'un développement durable.

Le potentiel de délithiation des électrodes de silicium est situé autour de 0,4 V, soit légèrement au-dessus de celui du graphite. La différence de potentiel avec la cathode sera donc moins élevée que pour une cellule utilisant une électrode de graphite, ce qui est préjudiciable pour la densité d'énergie. Comme nous le verrons dans la partie 1.3.4, cette perte est cependant compensée par le large excédent de capacité obtenu en introduisant ce matériau. Le fait que le potentiel soit un peu plus éloigné du potentiel de réduction du lithium peut même être vu comme un avantage car cela réduit les risques de dépôt de lithium à la surface de l'électrode (ou lithium plating) lors de charges rapides et contribue ainsi à améliorer la sécurité de la batterie.

Mais le principal inconvénient du silicium pour une utilisation en tant qu'électrode de batterie Li-ion réside dans la variation volumique considérable qui accompagne la formation des alliages Li_xSi⁴⁹, comme illustré sur le graphe de la Figure 15. Une augmentation de volume de l'ordre de 300 % est ainsi observée pour les alliages les plus riches en lithium par rapport au silicium de départ. Lors de l'extraction du lithium, le matériau va au contraire se contracter.

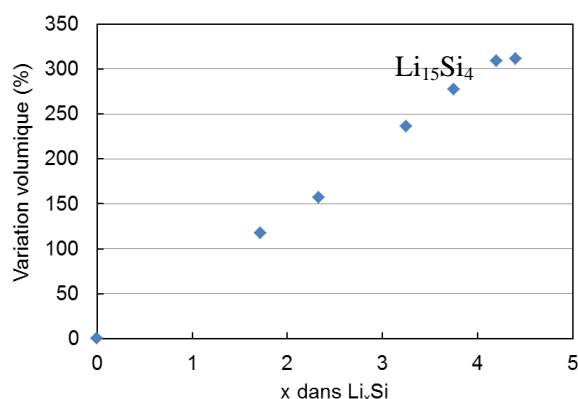


Figure 15 : Variations volumiques de différentes compositions d'alliages Li_xSi par rapport au silicium⁴⁹.

⁴⁷ Obrovac, M.N., Christensen, L., Structural Changes in Silicon Anodes during Lithium Insertion/Extraction. *Electrochem. Solid State Lett.* **7**, A93-A96 (2004).

⁴⁸ Li, J. ; Dahn, J. R. An In Situ X-Ray Diffraction Study of the Reaction of Li with Crystalline Si. *J. Electrochem. Soc.* **154**, A156-A161 (2007).

⁴⁹ Yuan, X., Liu, H., Zhang, J., Lithium-Ion Batteries: Advanced Materials and Technologies, *CRC Press*, ISBN 9781439841280 (2011)

Au cours des cycles de lithiation/délithiation successifs, l'électrode de silicium va donc subir des cycles d'expansion/contraction qui créent de fortes contraintes mécaniques sur le matériau. Ces contraintes peuvent d'une part causer une pulvérisation des particules de silicium, et d'autre part entraîner une déconnexion électrique entre une partie du matériau actif et le collecteur de courant⁵⁰. Ces deux phénomènes sont illustrés sur le schéma de la Figure 16. Lorsque ces particules ne sont plus électroniquement connectées au collecteur de courant, elles ne peuvent plus participer au cyclage donc la capacité chute.

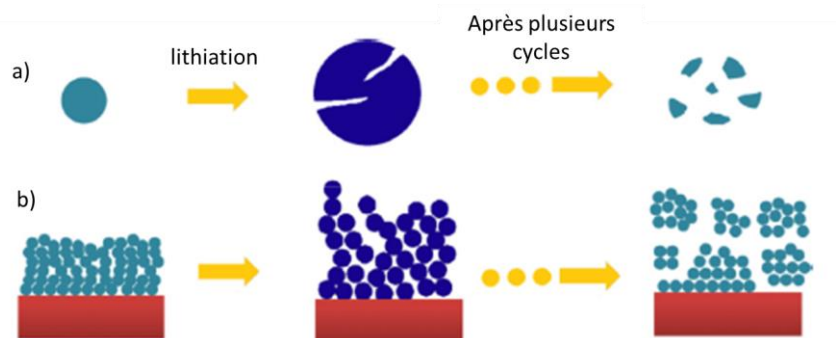


Figure 16 : Mécanismes de dégradation du silicium (a) à l'échelle d'une particule, (b) à l'échelle de toute l'électrode. (Adapté de Wu et al.⁵¹)

Un deuxième frein à la réversibilité du cyclage des électrodes de silicium est le manque de stabilité de la SEI issue de la dégradation de l'électrolyte à la surface du matériau. En effet, dans le cas des électrodes de graphite, la SEI est formée au premier cycle puis assure un rôle de passivation de surface pour éviter la dégradation ultérieure de l'électrolyte et la consommation irréversible d'ions et d'électrons. Dans le cas des électrodes de silicium, la formation de cette couche de SEI a bien été confirmée par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)⁵² ou encore par spectrométrie photoélectronique X (XPS)^{53,54}. Cependant, elle n'est pas suffisamment stable et n'assure pas son rôle de passivation. L'expansion volumique de l'électrode contribue probablement à cette nature dynamique de la SEI⁵⁴. En effet, les expansions et contractions répétées du volume de l'électrode rendent accessibles à l'électrolyte des portions de silicium. Ceci entraîne la formation continue de SEI sur l'électrode et explique probablement que les cyclages d'électrode de silicium présentent de faibles rendements coulombiques.

⁵⁰ Teki, R., Datta, M.K., Krishnan, R., Parker, T.C., Lu, T.M., Kumta, P.N. & Koratkar, N., Nanostructured Silicon Anodes for Lithium Ion Rechargeable Batteries. *Small* **5**, 2236 (2009).

⁵¹ Wu, H. & Cui, Y. Designing nanostructured Si anodes for high energy lithium ion batteries. *Nano Today* **7**, 414–429 (2012).

⁵² Profatilova, I., Choi, N., Yew, K. & Choi, W. The effect of ethylene carbonate on the cycling performance of a Si electrode. *Solid State Ionics* **179**, 2399–2405 (2008).

⁵³ Choi, N.-S., Yew, K. H., Lee, K. Y., Sung, M., Kim, H. & Kim, S.-S. Effect of fluoroethylene carbonate additive on interfacial properties of silicon thin-film electrode. *J. Power Sources* **161**, 1254–1259 (2006).

⁵⁴ Chan, C. K., Ruffo, R., Hong, S. S. & Cui, Y. Surface chemistry and morphology of the solid electrolyte interphase on silicon nanowire lithium-ion battery anodes. *J. Power Sources* **189**, 1132–1140 (2009).

I.3.2 Compréhension des mécanismes de lithiation et de délithiation

I.3.2.1 Lithiation du silicium cristallin

Les premiers essais de formation électrochimique des alliages Li-Si ont été effectués à 450°C en utilisant des électrolytes à base de sels fondus dès les années 1970⁵⁵. Quatre plateaux ont alors été observés (*cf.*

Figure 17), correspondants à des mécanismes bi-phasiques et en accord avec les compositions du diagramme de phase Li-Si présenté sur la Figure 18. Ces compositions successives sont $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$, Li_7Si_3 , $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$ et $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$. Cependant, les courbes électrochimiques obtenues à température ambiante sont complètement différentes et il a été montré par DRX^{47,56} que les phases cristallines intermédiaires ne sont plus observées en cours de lithiation.

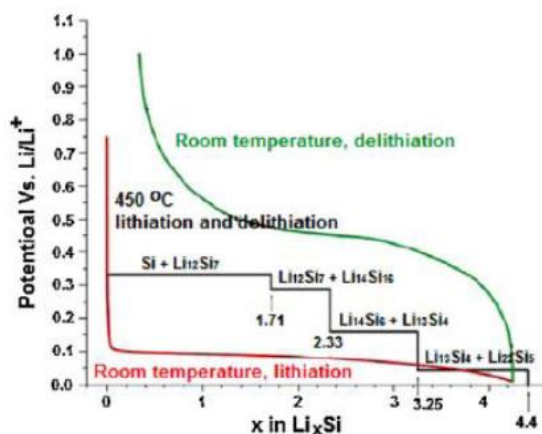


Figure 17 : Premier cycle électrochimique d'électrodes de silicium à 450°C et à température ambiante⁵¹.

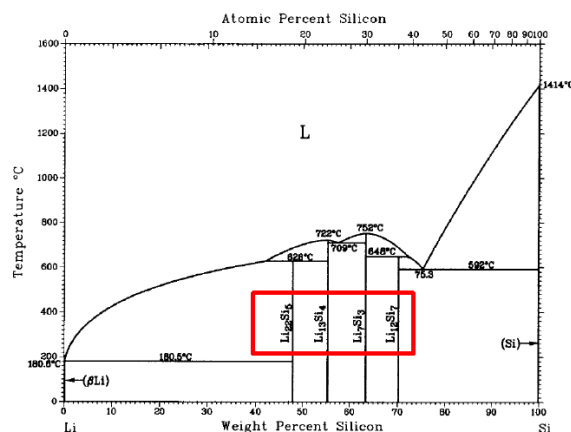


Figure 18 : Diagramme de phase du système Li-Si⁵⁷

A température ambiante, le premier cycle électrochimique du silicium cristallin présente un plateau unique et relativement plat vers 0,1 V pour la lithiation et un plateau vers 0,45 V pour la

⁵⁵ Sharma, R. A. ; Seefurth, R. N. *J. Thermodynamic Properties of the Lithium-Silicon System Electrochem. Soc.* **123** 1763-1768 (1976).

⁵⁶ Limthongkul, P., Jang, Y.-I., Dudney, N. J. & Chiang, Y.-M. Electrochemically-driven solid-state amorphization in lithium-silicon alloys and implications for lithium storage. *Acta Mater.* **51**, 1103–1113 (2003).

⁵⁷ Okamoto, H. The Li-Si (Lithium-Silicon) System. *Bull. Alloy Phase Diagrams* **11** 306-312 (1990).

délithiation. Un comportement similaire a été observé par Ryu *et al.* en utilisant la technique plus précise de GITT (galvanostatic intermittent titration technique)⁵⁸. Ce plateau est caractéristique d'une lithiation du silicium cristallin via un mécanisme à deux phases qui sont le silicium cristallin et un alliage métastable Li_xSi amorphe^{48,56}. Ces deux phases sont séparées par un front de réaction de seulement 1 nm d'épaisseur qui a pu être observé par MET haute résolution⁵⁹. C'est probablement la grande énergie d'activation nécessaire pour casser le réseau du silicium cristallin qui est à l'origine de ce mécanisme à deux phases. En augmentant localement la concentration de Li^+ à l'interface, le potentiel de l'électrode est localement abaissé, ce qui permet l'insertion du lithium dans la structure. En conséquence, cet alliage amorphe possède dès sa formation un taux de lithium élevé. Plusieurs études se sont attachées à définir sa composition avec différentes méthodes de caractérisation. En dosant grâce à la DRX in-situ le silicium cristallin restant pour les différents états de lithiation, Li et Dahn⁴⁸ ont calculé un ratio Li/Si de $x = 3,5$. D'autres méthodes ont également été utilisées pour déterminer le taux de lithium de cet alliage. Une valeur de $x = 3,4 \pm 0,2$ a été évaluée par RMN⁶⁰ tandis qu'une analyse par spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS)⁶¹ a donné une composition de $x = 2,9 \pm 0,3$. Enfin, une étude par spectroscopie Auger a conclu à une composition intermédiaire de $x = 3,1$ ⁶².

Le front de lithiation progresse au fur et à mesure de la lithiation du silicium cristallin en cassant les liaisons Si-Si. Liu *et al.*⁵⁹ ont pu observer par MET haute résolution in-situ que l'insertion du lithium dans la structure du silicium cristallin se faisait préférentiellement en bordure des plans (111). Plusieurs ions lithium commencent par venir s'insérer entre ces plans (111) puis ces ions Li^+ viennent entourer les atomes de silicium, ce qui provoque un décollement progressif de ces atomes et la formation de l'alliage Li_xSi riche en lithium.

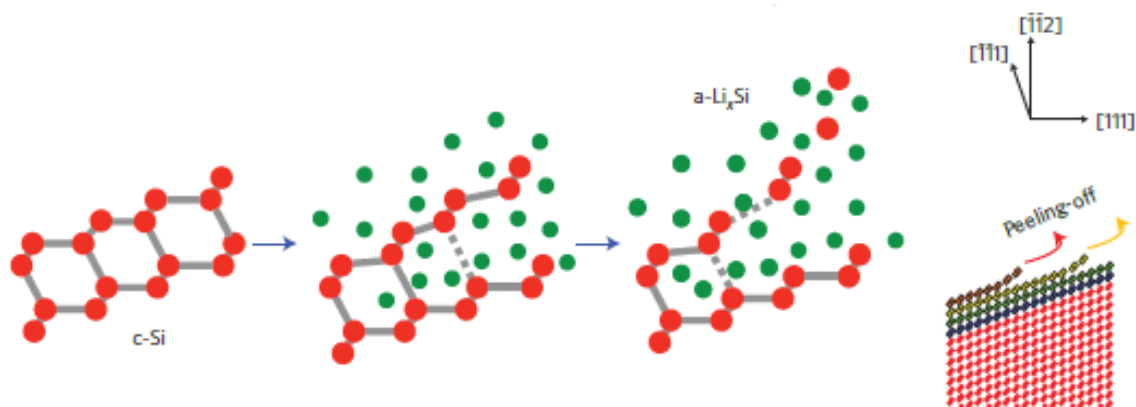


Figure 19 : Mécanisme de lithiation du silicium cristallin basé sur des observations MET in-situ⁵⁹ : insertion des ions lithium entre les plans (111) au niveau de la bordure de ces plans et décollement progressif des atomes de silicium.

⁵⁸ J. H. Ryu , J. W. Kim , Y.-E. Sung , S. M. Oh , Failure Modes of Silicon Powder Negative Electrode in Lithium Secondary Batteries. *Electrochem. Solid-State Lett.* 2004 , 7 , A306 – A309.

⁵⁹ Liu, X. H., Wang, J. W., Huang, S., Fan, F., Huang, X., Liu, Y., Krylyuk, S., Yoo, J., *et al.* In situ atomic-scale imaging of electrochemical lithiation in silicon. *Nat. Nanotechnol.* 7, 749–56 (2012).

⁶⁰ Key, B., Bhattacharyya, R., Morcrette, M., Sezne, V., Tarascon, J., Grey, C. P. & Verne, D. P. J. Real-Time NMR Investigations of Structural Changes in Silicon Electrodes for Lithium-Ion Batteries. *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 9239–9249 (2009).

⁶¹ Danet, J., Brousse, T., Rasim, K., Guyomard, D. & Moreau, P. Valence electron energy-loss spectroscopy of silicon negative electrodes for lithium batteries. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12**, 220–226 (2010).

⁶² Radvanyi, E., De Vito, E., Porcher, W., Danet, J., Desbois, P., Colin, J.-F., Si Larbi, S.J., Study of lithiation mechanisms in silicon electrodes by Auger Electron Spectroscopy. *J. Mater. Chem. A*, **1** 4956-4965 (2013).

A bas potentiel, en dessous de 50 mV, des études par XRD ont montré qu'une phase cristalline hautement lithiée apparaissait, de composition $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ ^{47,48}. Cette phase métastable possède un taux de lithium inférieur au composé thermodynamiquement stable le plus riche ($\text{Li}_{22}\text{Si}_5$) mais il s'agit du composé le plus riche en lithium qui a pu être isolé à température ambiante. Ce taux de lithium maximal donne une capacité théorique du silicium à température ambiante de 3580 mAh.g⁻¹ au lieu des 4200 mAh.g⁻¹ attendus en cas de formation de $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$. Obrovac et Christensen⁴⁷ ont montré que la formation de cette phase cristalline $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ était néfaste pour la stabilité du cyclage et que la tenue de la capacité était meilleure lorsque le potentiel de fin de lithiation était maintenu au-dessus de 50 mV.

Après avoir décrit les mécanismes d'insertion du lithium dans le silicium cristallin et les différents changements de phases observés au cours de cette première lithiation, nous allons nous intéresser aux transformations morphologiques subies par les électrodes de silicium. Elles sont notamment liées à l'augmentation de volume considérable observée lorsque le lithium vient s'insérer dans le matériau actif.

Une étude des émissions acoustiques pendant le cyclage électrochimique de silicium initialement cristallin a montré que les fractures les plus importantes dans le matériau se produisaient lors de la première lithiation et la rupture du réseau cristallin du silicium⁶³. Une étude des variations volumique du matériau lors de la lithiation du c-Si est donc importante pour comprendre l'origine de ces fractures. Pour cela, la microscopie électronique, que ce soit *ex situ* ou *in situ* est une méthode particulièrement adaptée qui a été utilisée pour de nombreuses études ces dernières années. Plusieurs exemples de résultats significatifs sont présentés dans la suite de cette partie.

L'expansion volumique du silicium a ainsi été observée *in-situ* par microscopie électronique en transmission, aussi bien sur des nanofils^{64,65} que sur des particules de silicium⁶⁶. Ces observations *in situ* nécessitent l'utilisation de cellules électrochimiques adaptées pour une utilisation à l'intérieur du microscope électronique en transmission. Les premières cellules de ce type sont apparues en 2010 pour l'étude d'un nanofil de SnO_2 ⁶⁷. Ces premières cellules ne reproduisent cependant pas tout à fait la configuration d'une véritable batterie car la lithiation du matériau n'y est pas provoquée en imposant un courant mais par contact direct de ce matériau avec du lithium ou avec un matériau d'électrode positive. Les électrolytes utilisés sont généralement à base de liquides ioniques ou bien il s'agit de Li_2O solide. Un exemple de ce type de cellule, utilisé par Mc Dowell et al.⁶⁴ pour étudier la lithiation de particules de silicium est illustré sur la Figure 20a). Les images MET associées permettent de voir l'évolution de ces particules à différentes étapes de la première lithiation. L'expansion volumique du matériau y est clairement visible et un processus de lithiation de type cœur-coquille est observé, avec une surface de particule lithiée en priorité et un cœur de silicium cristallin.

⁶³ K. Rhodes, N. Dudney, E. Lara-Curzio, C. Daniel, Understanding the Degradation of Silicon Electrodes for Lithium-Ion Batteries Using Acoustic Emission, *J. Electrochem. Soc.* **157**, A1354–A1360 (2010).

⁶⁴ Liu, X. H., Liu, Y., Kushima, A., Zhang, S., Zhu, T., Li, J. & Huang, J. Y. In Situ TEM Experiments of Electrochemical Lithiation and Delithiation of Individual Nanostructures. *Adv. Energy Mater.* **2**, 722–741 (2012).

⁶⁵ Liu, X. H., Zhang, L. Q., Zhong, L., Liu, Y., Zheng, H., Wang, J. W., Cho, J.-H., Dayeh, S. a, et al. Ultrafast electrochemical lithiation of individual Si nanowire anodes. *Nano Lett.* **11**, 2251–8 (2011).

⁶⁶ M.T. McDowell, I. Ryu, S.W. Lee, C. Wang, W.D. Nix, Y. Cui, Studying the Kinetics of Crystalline Silicon Nanoparticle Lithiation with In Situ Transmission Electron Microscopy, *Adv. Mater.*, **24**, 6034–6041 (2012).

⁶⁷ Huang, J. Y. ; Zhong, L. ; Wang, C. M. ; Sullivan, J. P. ; Xu, W. ; Zhang, L. Q. ; Mao, S. X. ; Hudak, N. S. ; Liu, X. H. ; Subramanian, A. ; Fan, H. Y. ; Qi, L. ; Kushima, A. Li, J. Science 2010, 330, 1515–1520

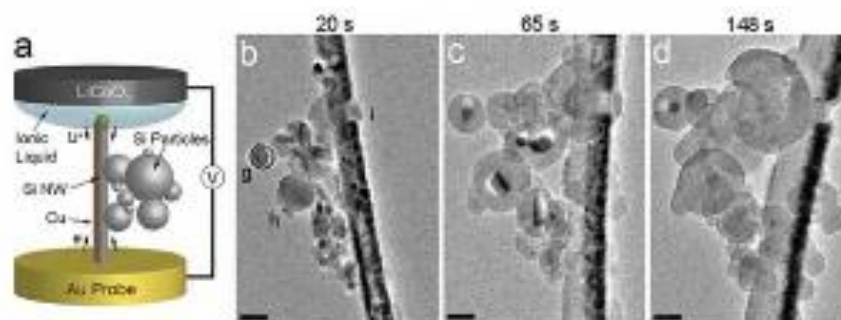


Figure 20 : (a) Schéma d'une cellule électrochimique pour une utilisation in-situ dans le MET, (b) Images MET des particules de silicium avant lithiation, (c,d) Images MET des particules de silicium en cours de lithiation⁶⁶

Lee et al. ont quant à eux observé par microscopie électronique à balayage les modifications morphologiques dues à l'insertion du lithium pour des nano-piliers de silicium dont les axes étaient orientés selon trois directions cristallographiques différentes ($\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ et $\langle 111 \rangle$)⁶⁸. Ces nano-piliers ont tout d'abord été observés au MEB avant la lithiation (Figure 21a) puis utilisés en tant qu'électrode de travail dans une demi-cellule électrochimique. L'observation MEB des mêmes nano-piliers après la lithiation est présentée sur la Figure 21b). Si les trois objets présentaient initialement une section circulaire, des sections de formes diverses sont observées après l'insertion du lithium (croix, ellipse et hexagone), ce qui prouve le caractère anisotrope de la variation volumique du silicium cristallin.

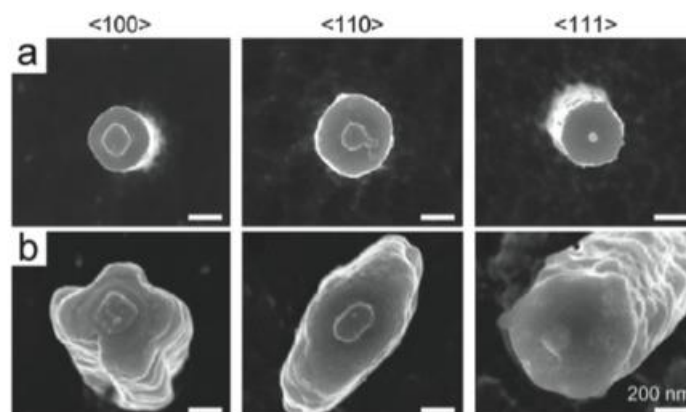


Figure 21 : images MEB (a) avant lithiation et (b) après lithiation, démontrant l'expansion volumique anisotrope lors de la lithiation de nano-piliers de silicium avec trois orientations cristallographiques⁶⁸

Cette anisotropie de l'expansion volumique a été confirmée par plusieurs études^{69,70}. Elle est due au fait que l'insertion du lithium se fait plus facilement selon certaines directions cristallographiques, à savoir entre les plans (111), comme évoqué précédemment (*cf.* Figure 19). Il en résulte des différences de mobilités interfaciales des différents plans cristallins durant la lithiation⁵⁹, et

⁶⁸ S. W. Lee, M. T. McDowell, J. W. Choi, Y. Cui, Anomalous shape changes of silicon nanopillars by electrochemical lithiation, *Nano Lett.* **11**, 3034–3039 (2011).

⁶⁹ J. L. Goldman, B. R. Long, A. A. Gewirth, R. G. Nuzzo, Strain Anisotropies and Self-Limiting Capacities in Single-Crystalline 3D Silicon Microstructures: Models for High Energy Density Lithium-Ion Battery Anodes, *Adv. Funct. Mater.* **21**, 2422 (2011).

⁷⁰ Liu, X. H., Zheng, H., Zhong, L., Huang, S., Karki, K., Zhang, L. Q., Liu, Y., Kushima, A., *et al.* Anisotropic swelling and fracture of silicon nanowires during lithiation. *Nano Lett.* **11**, 3312–8 (2011).

donc une expansion volumique anisotrope. Ces résultats ont par ailleurs été confirmés par la simulation⁷¹ avec la méthode des éléments finis en assignant différentes vitesses de mobilité du front de réaction pour les différents plans cristallins. Les mêmes formes que celles observées par Lee *et al.*⁶⁸ ont ainsi été modélisées pour les sections des nano-piliers.

L'expansion volumique mise en évidence par microscopie électronique crée de fortes contraintes tangentielles dans le matériau, à la fois au niveau de la surface des particules et au niveau de l'interface avec le silicium cristallin non lithié (front de phase c-Si / a-Li_xSi). Elle peut ainsi être à l'origine de fractures dans le matériau. Ceci a été mis en évidence par microscopie électronique via différents travaux^{70,72}. Il faut noter que l'existence d'une taille critique des particules de silicium initiales a été démontrée par Liu *et al.*⁷³. En dessous de cette taille limite, évaluée à un diamètre de 150 nm, l'intégrité des particules est maintenue lors de la première lithiation car l'énergie de déformation élastique reste suffisamment faible pour empêcher la propagation des fractures dans le matériau. Au contraire, pour les particules dont la taille est supérieure à cette taille critique, une pulvérisation du matériau est observée lors de l'insertion du lithium. L'existence d'un diamètre critique, compris entre 240 et 360 nm, a également été mis en évidence par Lee *et al.* pour les nano-piliers de silicium⁷².

1.3.2.2 Délithiation de l'alliage Li_xSi

Lors de la délithiation de l'alliage Li_xSi, deux comportements électrochimiques différents sont observés, suivant que la phase cristalline Li₁₅Si₄ s'est formée ou non en fin de lithiation⁷⁴. Ceci est illustré sur les courbes électrochimiques de la Figure 22 ci-dessous. Dans le cas où la lithiation est interrompue à bas potentiel et où la phase Li₁₅Si₄ est formée, la courbe de délithiation associée est un plateau à 0,45 V (étapes III et VII sur la Figure 22), caractéristique d'un phénomène bi-phasique impliquant Li₁₅Si₄ et un alliage Li_xSi amorphe. Grâce à la quantification de la phase cristalline Li₁₅Si₄ par DRX in-situ, Li et Dahn⁴⁸ ont évalué la composition de cette phase amorphe à Li₂Si. La fin de la délithiation correspond ensuite au départ du lithium de cette phase amorphe pour reformer du silicium amorphe. Dans le cas où la lithiation est au contraire interrompue au-dessus de 50 mV, empêchant ainsi la cristallisation du Li₁₅Si₄, deux pseudo-plateaux à 0,3 et 0,5 V sont observés sur les courbes de délithiation (étape V sur la Figure 22), caractéristiques d'un mécanisme de délithiation de type solution solide.

Le silicium amorphe récupéré à l'issue de la délithiation a été étudié par Key *et al.*⁷⁵. La fonction de distribution radiale est différente de celle d'un silicium amorphe obtenu par dépôt CVD par exemple où les atomes de silicium restent tetracoordonnés malgré l'absence de périodicité, avec

⁷¹ Yang, H., Huang, S., Huang, X., Fan, F., Liang, W., Liu, X. H., Chen, L.-Q., Huang, J. Y., *et al.* Orientation-dependent interfacial mobility governs the anisotropic swelling in lithiated silicon nanowires. *Nano Lett.* **12**, 1953–8 (2012).

⁷² Lee, S. W., McDowell, M. T., Berla, L. a, Nix, W. D. & Cui, Y. Fracture of crystalline silicon nanopillars during electrochemical lithium insertion. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **109**, 4080–4085 (2012).

⁷³ Liu, X. H., Zhong, L., Huang, S., Mao, S. X., Zhu, T. & Huang, J. Y. Size-Dependent Fracture of Silicon Nanoparticles During Lithiation. *ACS Nano* **6**, 1522–1531 (2012).

⁷⁴ Obrovac, M. N. & Krause, L. J. Reversible Cycling of Crystalline Silicon Powder. *J. Electrochem. Soc.* **154**, A103 (2007).

⁷⁵ Key, B., Morcrette, M., Tarascon, J. & Grey, C. P. Pair Distribution Function Analysis and Solid State NMR Studies of Silicon Electrodes for Lithium Ion Batteries : Understanding the (De) lithiation Mechanisms. *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 503–512 (2011).

des angles de distorsions assez faibles ($\leq 10\text{-}12^\circ$). Une structure moins « idéale » est probablement obtenue pour le silicium amorphe issu de la délithiation, avec des angles de distorsions plus grands⁷⁶.

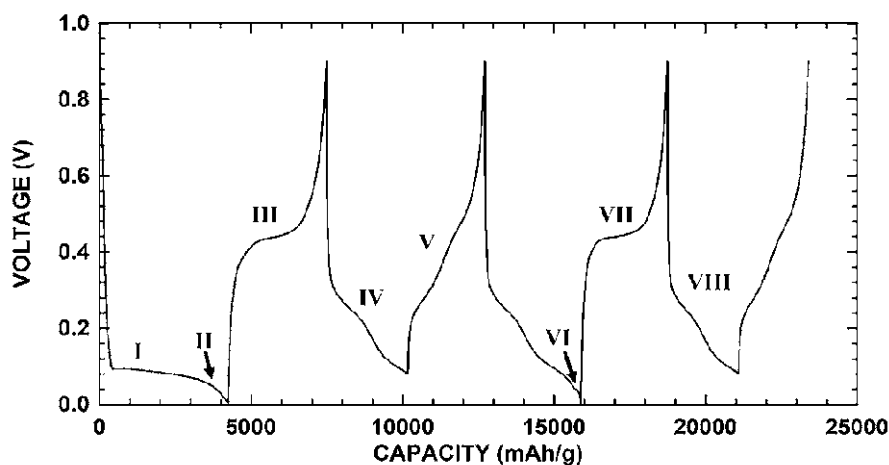


Figure 22 : Courbes capacité-potentiel d'une électrode en silicium initialement cristallin, dans le cas où la lithiation est interrompue à bas potentiel (formation de $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$) et dans le cas où le potentiel est maintenu au-dessus de 50 mV⁷⁴.

I.3.2.3 Lithiation du silicium amorphe

Lors de la lithiation du silicium amorphe, à partir du deuxième cycle, les courbes électrochimiques sont caractérisées par la présence de deux pseudos plateaux à 0,3 et 0,1 V, typiques d'un mécanisme de type solution solide (*cf.* étape IV sur la Figure 22). La cristallisation du $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ est également observée à bas potentiel, en dessous de 50 mV⁷⁷, comme pour le premier cycle galvanostatique. Misra et *al.*⁷⁷ ont cependant remarqué par DRX *in-situ* pour des nanofils de silicium que la phase cristalline $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ n'est observée à 0 V que lorsque le régime de courant utilisé est suffisamment lent. Quand le courant devient plus important ($C/2$), il faut descendre à des potentiels encore plus faibles (-40 mV) pour observer ce composé, ce qui est probablement lié à un effet de polarisation.

Si le mécanisme de type solution solide a longtemps été mis en avant pour décrire la lithiation du silicium amorphe, à cause de l'allure des courbes électrochimiques qui ne montrent pas de plateau nettement défini, il faut noter qu'une étude récente par MET *in-situ* a reporté l'existence de deux phases distinctes ($\alpha\text{-Si}$ et $\alpha\text{-Li}_{2,5}\text{Si}$) lors de la première étape de la lithiation du silicium amorphe⁷⁸.

I.3.3 Amélioration des performances des électrodes de silicium

I.3.3.1 Electrodes composites

Une électrode composite de batterie est obtenue par dépôt sur un collecteur de courant d'un mélange de matériaux : un ou plusieurs matériaux actifs, qui sont le siège de la réaction

⁷⁶ Zamfir, M. R., Nguyen, H. T., Moyen, E., Lee, Y. H. & Pribat, D. Silicon nanowires for Li-based battery anodes: a review. *J. Mater. Chem. A* **1**, 9566 (2013).

⁷⁷ Misra, S., Liu, N., Nelson, J., Hong, S. S., Cui, Y. & Toney, M. F. In Situ X-ray Diffraction Studies of (De)lithiation Mechanism in Silicon Nanowire Anodes. (2012).

⁷⁸ Wang, J. W., He, Y., Fan, F., Liu, X. H., Xia, S., Liu, Y., Harris, C. T., Li, H., *et al.* Two-phase electrochemical lithiation in amorphous silicon. *Nano Lett.* **13**, 709–15 (2013).

électrochimique, ainsi que des matériaux non électroactifs tels que le liant polymère (souvent du PVDF) qui assure la tenue mécanique de l'électrode, et des additifs carbonés qui permettent de créer un réseau percolant entre les particules pour augmenter la conductivité électronique. Le problème de l'utilisation d'électrodes composites à base de silicium est que le réseau percolant et le réseau polymère du liant ne résistent pas à l'expansion volumique qui se produit lors de la lithiation. Il en résulte d'une part une déconnexion d'une partie du matériau actif du réseau percolant, et d'autre part une délamination d'une partie de l'électrode du collecteur de courant⁷⁹. Ces deux phénomènes se traduisent par une perte de capacité.

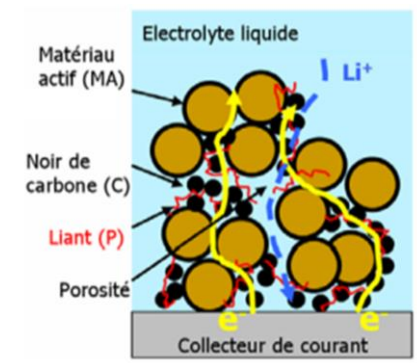


Figure 23 : Schéma d'une électrode composite⁸⁰

Liant d'électrodes

Des progrès significatifs sur la stabilité des électrodes composites à base de silicium ont été obtenus en travaillant sur le liant d'électrode. Les premiers travaux ont portés sur des polymères présentant une meilleure élasticité que le PVDF grâce à l'ajout d'un agent d'adhésion (FTE-P)⁸¹. Cette meilleure élasticité du liant permet de mieux accommoder les variations volumiques de l'électrode, ce qui mène à une meilleure stabilité du cyclage.

Li *et al.* ont quant à eux reporté la meilleure cyclabilité d'électrodes de silicium en utilisant comme liant la carboxyméthyl cellulose (CMC) qui présente l'avantage d'être soluble dans l'eau. Ce ne sont pas ses propriétés mécaniques qui font de ce polymère un meilleur liant. Il possède même une capacité d'élongation avant rupture assez faible (~5-8 %)⁸² et est donc plus cassant que le PVDF. L'origine de ses performances réside plutôt dans l'interaction des groupements carboxyles du polymère avec la surface du silicium. Selon Bridel *et al.*⁸³, ces groupes lui permettent de former des liaisons hydrogène avec les groupes hydroxyles la surface du silicium. L'avantage de ces liaisons hydrogènes est qu'elles peuvent se casser et se reformer, ce qui permet d'accommoder les variations volumiques de l'électrode. Hochgatterer *et al.* ont quant à eux mis en évidence l'existence de liaisons

⁷⁹ Kasavajjula, U., Wang, C., Appleby, A. J., Nano- and bulk-silicon-based insertion anodes for lithium-ion secondary cells, *J. Power Sources* **163**, 1003-1039 (2007).

⁸⁰ Madec, L., Intérêt du greffage moléculaire pour le stockage électrochimique de l'énergie, *Thèse de l'Université de Nantes*, (2012).

⁸¹ Li, J. ; Lewis, R. B. ; Dahn, J. R. Sodium Carboxymethyl Cellulose : A Potential Binder for Si Negative Electrodes for Li-Ion Batteries, *Electrochem. Solid-State Lett.* **10**, A17-A20 (2007).

⁸² Lestriez, B., Bahri, S., Sandu, I., Roue, L. & Guyomard, D. On the binding mechanism of CMC in Si negative electrodes for Li-ion batteries. *Electrochem. commun.* **9**, 2801-2806 (2007).

⁸³ Bridel, J.-S., Azaïs, T., Morcrette, M., Tarascon, J.-M. & Larcher, D. Key Parameters Governing the Reversibility of Si/Carbon/CMC Electrodes for Li-Ion Batteries. *Chem. Mater.* **22**, 1229-1241 (2010).

covalentes via une réaction d'estérification⁸⁴ qui serait favorisée lorsque l'électrode est préparée à pH 3⁸⁵. D'autres liants présentant les mêmes types de groupements chimiques semblent également prometteurs, comme l'acide polyacrylique (PAA)⁸⁶ ou encore l'alginate⁸⁷ qui est obtenu à partir d'algues. Ce sont également des interactions entre le polymère et la surface de l'électrode qui sont à l'origine du gain de stabilité pour ces deux polymères. Avec l'alginate, une durée de vie exceptionnelle de 1300 cycles à 1200 mAh.g⁻¹ a pu être obtenue.

D'autres types de polymères ont été étudiés plus récemment en tant que liant d'électrodes de silicium. La première catégorie est celle des polymères conducteurs, tels que le polypyrrole⁸⁸. D'autres polymères plus complexes ont également été reportés par plusieurs études^{89,90}. Leur avantage est qu'ils assurent à la fois la tenue mécanique de l'électrode et le maintien du réseau percolant grâce à leur conductivité électronique. Une capacité de 1200 mAh.g⁻¹ a ainsi pu être maintenue stable pendant un millier de cycles pour des nanoparticules de silicium confinées dans un hydrogel conducteur⁹¹. Une deuxième catégorie de polymère utilisée récemment en tant que liant d'électrode est celle des polymères auto-réparants⁹² qui sont capables de combler les fissures qui se forment au cours de leur extension, ce qui est donc particulièrement intéressant dans le cas des électrodes de silicium qui subissent d'importantes variations volumiques.

Collecteur de courant

Afin de limiter cette fois-ci la délamination de l'électrode et du collecteur de courant, leur interface peut être modifiée. Reyter et al.⁹³ ont par exemple montré que l'utilisation d'un collecteur de courant dont la surface était texturée par un procédé électrochimique permettait d'avoir une meilleure adhésion de l'enduction sur le collecteur et donc une diminution des pertes de capacité liées à la délamination. La même équipe a plus récemment reporté l'utilisation d'un collecteur de type mousse

⁸⁴ Hochgatterer, N. S. ; Schweiger, M. R. ; Koller, S. ; Raimann, P. R. ; Wöhrle, T. ; Wurm, C. ; Winter, M. Silicon/Graphite Composite Electrodes for High-Capacity Anodes: Influence of Binder Chemistry on Cycling Stability. *Electrochem. Solid-State Lett.* **11**, A76-A80 (2008).

⁸⁵ Mazouzi, D., Lestriez, B., Roué, L. & Guyomard, D. Silicon Composite Electrode with High Capacity and Long Cycle Life. *Electrochem. Solid-State Lett.* **12**, A215 (2009).

⁸⁶ Magasinski, A., Zdyrko, B., Kovalenko, I., Herzberg, B., Burtovyy, R., Huebner, C. F., Fuller, T. F., Luzinov, I., Yushin, G. Toward Efficient Binders for Li-Ion Battery Si-Based Anodes: Polyacrylic Acid. *ACS Applied Mater. Interfaces* **2**, 3004-3010 (2010).

⁸⁷ Kovalenko, I. ; Zdyrko, B. ; Magasinski, A. ; Hertzberg, B. ; Milicev, Z. ; Burtovyy, R. ; Luzinov, I. ; Yushin, G. A Major Constituent of Brown Algae for Use in High-Capacity Li-Ion Batteries. *Science* **334**, 75-79 (2011).

⁸⁸ Liu, B., Soares, P., Checkles, C., Zhao, Y. & Yu, G. Three-dimensional hierarchical ternary nanostructures for high-performance Li-ion battery anodes. *Nano Lett.* **13**, 3414-9 (2013).

⁸⁹ Liu, G., Xun, S., Vukmirovic, N., Song, X., Olalde-Velasco, P., Zheng, H., Battaglia, V. S., Wang, L., *et al.* Polymers with tailored electronic structure for high capacity lithium battery electrodes. *Adv. Mater.* **23**, 4679-83 (2011).

⁹⁰ Gu, M., Xiao, X.-C., Liu, G., Thevuthasan, S., Baer, D. R., Zhang, J.-G., Liu, J., Browning, N. D., *et al.* Mesoscale origin of the enhanced cycling-stability of the Si-conductive polymer anode for Li-ion batteries. *Sci. Rep.* **4**, 3684 (2014).

⁹¹ Wu, H., Yu, G., Pan, L., Liu, N., McDowell, M. T., Bao, Z. & Cui, Y. Stable Li-ion battery anodes by in-situ polymerization of conducting hydrogel to conformally coat silicon nanoparticles. *Nat. Commun.* **4**, 1943 (2013).

⁹² Wang, C., Wu, H., Chen, Z., McDowell, M. T., Cui, Y. & Bao, Z. Self-healing chemistry enables the stable operation of silicon microparticle anodes for high-energy lithium-ion batteries. *Nat. Chem.* **5**, 1042-8 (2013).

⁹³ Reyter, D., Rousselot, S., Mazouzi, D., Gauthier, M., Moreau, P., Lestriez, B., Guyomard, D. & Roué, L. An electrochemically roughened Cu current collector for Si-based electrode in Li-ion batteries. *J. Power Sources* **239**, 308-314 (2013).

de cuivre⁹⁴ qui permet d'atteindre de très forts grammages surfaciques de silicium tout en maintenant de bonnes performances électrochimiques.

Diminution de la taille des particules

Une autre démarche largement abordée pour améliorer l'accommodation volumique des électrodes composites de silicium consiste à utiliser des particules de taille nanométrique qui possèdent un plus grand rapport surface/volume et qui résistent donc mieux aux variations de volume⁷³. L'utilisation de nanoparticules de Si a été reportée pour la première fois par Li et al.⁹⁵ puis elles ont été largement utilisées dans de nombreuses études^{41,96}. Il faut toutefois noter que la grande surface développée des nanostructures, qui est un avantage pour l'accommodation des variations volumiques, entraîne également une mise en contact d'une plus grande quantité de matériau actif avec l'électrolyte, et donc d'une augmentation des réactions de dégradation irréversibles⁹⁴.

1.3.3.2 Nanostructuration

La démarche de réduction de la taille des particules de silicium a mené à l'apparition d'un nouveau type d'électrodes, en rupture avec les méthodes d'élaboration habituelles de batteries Li-ion (électrodes composites enduites sur un collecteur de courant). Il s'agit d'électrodes nanostructurées pour lesquelles le matériau actif est en général synthétisé directement sur le collecteur de courant en utilisant des procédés issus notamment des techniques de la microélectronique et des nanotechnologies. Ces électrodes nanostructurées seront divisées en quatre catégories pour la suite de cette thèse : les films minces, les nanofils de silicium, les structures hybrides et les structures poreuses.

Films minces

De nombreuses études traitent d'électrodes de films minces de silicium. Ils présentent de bonnes performances électrochimiques grâce notamment à leur faible épaisseur qui leur permet d'avoir une bonne adhésion sur le collecteur de courant et de limiter la pulvérisation de l'électrode. Takamura et al.⁹⁷ ont reporté dès 2004 un cyclage à une capacité supérieure à 3000 mAh.g⁻¹ pendant 1000 cycles pour des films minces de silicium dopé n de 50 nm. Les performances diminuent cependant rapidement lorsque l'épaisseur du dépôt augmente. En texturant la surface du collecteur de courant pour améliorer l'adhésion du film mince, la même équipe a malgré tout réussi en 2006 à effectuer 50 cycles de charge/décharge à 2000 mAh.g⁻¹ pour un film beaucoup plus épais de 3,6 µm⁹⁸. Plus récemment, en ajoutant un additif dans l'électrolyte, Ulldemolins et al. ont montré que 80 % de la capacité était maintenue après 500 cycles lors du cyclage d'un film mince de Si d'une épaisseur de 500 nm⁹⁹. Le rôle de l'électrolyte sera abordé plus en détails dans la suite de cette thèse. Touahir et al.¹⁰⁰

⁹⁴ Mazouzi, D., Reyter, D., Gauthier, M., Moreau, P., Guyomard, D., Roué, L. & Lestriez, B. Very High Surface Capacity Observed Using Si Negative Electrodes Embedded in Copper Foam as 3D Current Collectors. *Adv. Energy Mater.* **4**, Issue 8 (2014).

⁹⁵ Li, H. ; Huang, X. ; Chen, L. ; Wu, Z. ; Liang, Y. A High Capacity Nano - Si Composite Anode Material for Lithium Rechargeable Batteries. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2**, 547-549 (1999).

⁹⁶ Aricò, A. S., Bruce, P., Scrosati, B., Tarascon, J., Schalkwijk, W. V. A. N., Picardie, U. De, Verne, J. & Umr-, C. Nanostructured materials for advanced energy conversion and storage devices. *Nat. Mater.* **4**, 366–377 (2005).

⁹⁷ Takamura, T., Ohara, S., Uehara, M., Suzuki, J. & Sekine, K. A vacuum deposited Si film having a Li extraction capacity over 2000 mAh/g with a long cycle life. *J. Power Sources* **129**, 96–100 (2004).

⁹⁸ Takamura, T., Uehara, M., Suzuki, J., Sekine, K. & Tamura, K. High capacity and long cycle life silicon anode for Li-ion battery. *J. Power Sources* **158**, 1401–1404 (2006).

⁹⁹ Ulldemolins, M., Le Cras, F., Pecquenard, B., Phan, V. P., Martin, L. & Martinez, H. Investigation on the part played by the solid electrolyte interphase on the electrochemical performances of the silicon electrode for lithium-ion batteries. *J. Power Sources* **206**, 245–252 (2012).

ont de leur côté montré que l'introduction de groupes méthyles dans des couches minces de silicium amorphe permettait d'augmenter l'élasticité du matériau et donc d'améliorer la durée de vie tout en permettant des augmentations d'épaisseurs par rapport à des films minces de silicium non méthylés.

Il faut noter qu'en raison de leur faible épaisseur, les films minces présentent une faible masse de matériau actif qui limite leur application potentielle à des micro-batteries. Ils constituent par ailleurs un très bon matériau d'étude pour étudier l'interface entre le silicium et l'électrolyte et la formation de la SEI. Une étude surfacique est en effet simplifiée dans le cas d'un film mince présentant une surface plane par rapport à d'autres structures plus complexes comme celles qui seront évoquées dans la suite de cette partie.

Nanofils de silicium

Un autre type de nanostructure qui a soulevé un vif intérêt depuis les premiers travaux apparus en 2008^{101,102} est le nanofil de silicium. Ces nanofils de silicium sont généralement synthétisés via un procédé CVD (Chemical Vapor Deposition) qui sera présenté plus en détails dans la partie I.4.2. Ce type de structures présente plusieurs avantages qui leur assurent une meilleure stabilité électrochimique. (i) Leur dimension nanométrique leur permet d'accommoder plus facilement les variations de volume et de diminuer les distances de diffusion du lithium, ce qui permet d'utiliser des courants de charge/décharge plus forts que pour une électrode composite. (ii) La porosité importante de l'électrode laisse suffisamment de place pour l'expansion volumique des nanofils. (iii) Les nanofils sont synthétisés directement sur le collecteur de courant. Chacun d'eux est donc en contact électrique direct avec le collecteur de courant, ce qui assure une bonne conduction des électrons dans toute l'électrode. (iv) L'ajout d'un liant polymère ou d'additifs carbonés n'est pas nécessaire. Les principaux avantages des électrodes de nanofils de silicium sont résumés sur la Figure 24 ci-dessous.

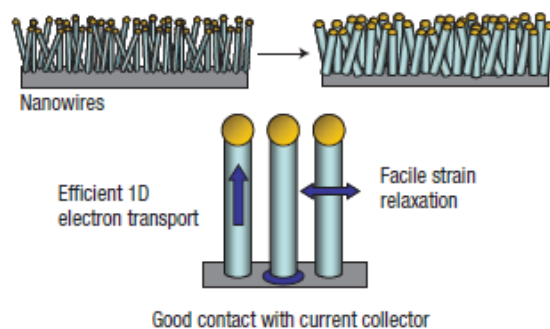


Figure 24 : Schéma d'une électrode de nanofils de silicium avant/après lithiation et illustration des principaux avantages de ce type de structure¹⁰¹.

Ces structures ont été largement utilisées pour étudier les mécanismes de lithiation/délithiation du silicium, notamment via des études par MET *in situ*, comme cela a déjà été évoqué dans la partie I.3.2. Les électrodes de nanofils de silicium permettent d'atteindre des capacités très élevées, de l'ordre de la capacité théorique du silicium, ce qui prouve que la totalité du matériau est engagée dans

¹⁰⁰ Touahir, L., Cheriet, A., Dalla Corte, D. A., Chazalviel, J.-N., Henry de Villeneuve, C., Ozanam, F., Solomon, I., Keffous, A., *et al.* Methylated silicon: A longer cycle-life material for Li-ion batteries. *J. Power Sources* **240**, 551–557 (2013).

¹⁰¹ Chan, C. K., Peng, H., Liu, G., McIlwrath, K., Zhang, X. F., Huggins, R. a & Cui, Y. High-performance lithium battery anodes using silicon nanowires. *Nat. Nanotechnol.* **3**, 31–5 (2008).

¹⁰² Laïk, B., Eude, L., Pereira-Ramos, J.-P., Cojocaru, C. S., Pribat, D. & Rouvière, E. Silicon nanowires as negative electrode for lithium-ion microbatteries. *Electrochim. Acta* **53**, 5528–5532 (2008).

le cyclage. Une électrode de nanofils de silicium observée par MEB avant et après cyclage¹⁰¹ montre d'ailleurs que la surface des nanofils qui était bien lisse avant le cyclage est devenue rugueuse et que le diamètre moyen de ces nanofils a augmenté, ce qui prouve qu'ils ont bien réagi avec le lithium. A l'issue de ce premier cycle, la forme des nanofils a cependant bien été conservée et les nanofil restent connectés au collecteur de courant.

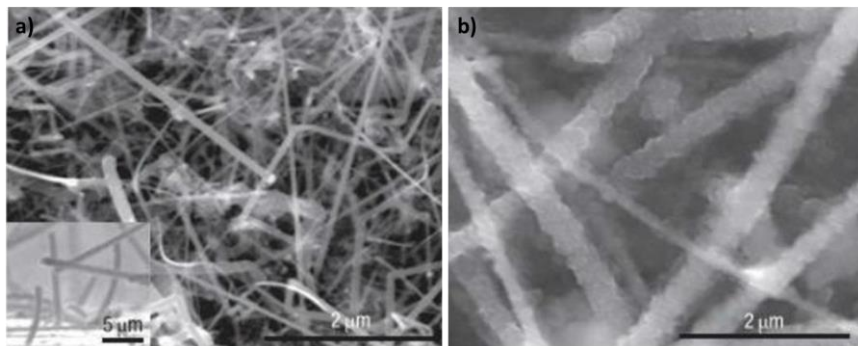


Figure 25 : Images MEB d'une électrode de nanofils de silicium avant et après le premier cycle électrochimique face à Li^{101}

Il est vrai que les premiers travaux sur les électrodes de nanofils de silicium montrent des cyclages courts de quelques cycles car la chute de capacité reste assez rapide lorsque le cyclage se poursuit. Cui et al.¹⁰³ ont montré qu'il était important de conserver un cœur de silicium cristallin à l'intérieur du nanofil afin d'assurer une bonne conductivité électrique et le maintien de l'intégrité du nanofil. En utilisant des structures cœur-coquille cristallin-amorphe et en limitant le potentiel de fin de lithiation à 150 mV pour éviter la lithiation du cœur cristallin, ils sont ainsi parvenus à obtenir 100 cycles avec une capacité assez stable d'environ 1000 mAh.g^{-1} . D'autres études ont d'ailleurs également souligné l'intérêt de ne pas descendre à bas potentiel pour augmenter la durée de vie du cyclage¹⁰⁴. Gohier *et al.*¹⁰⁵ se sont également intéressés à la morphologie des nanofils de silicium utilisés, mais plus particulièrement à leur diamètre. Ils ont ainsi montré que les meilleures performances, aussi bien en terme de puissance que de durée de vie du cyclage, étaient obtenues avec les nanofils les plus fins, ce qui rejoint l'étude sur des nanoparticules évoquée précédemment⁷³ qui montrait l'existence d'un diamètre critique au-delà duquel le matériau risquait de se fracturer lors de l'expansion volumique. Les meilleures performances à forts régime pour les plus petits diamètres sont quant à elles attribuées aux plus faibles chemins de diffusion du lithium jusqu'au cœur du nanofil. On peut également citer une étude de Cho *et al.*¹⁰⁶ qui ont synthétisé des nanofils de silicium à l'intérieur d'une membrane poreuse d'alumine, ce qui a permis d'empêcher la formation d'îlots de nanofils qui se déconnectent du collecteur de courant lors du cyclage, comme illustré sur la Figure 26.

¹⁰³ Cui, L., Ruffo, R., Chan, C. K., Peng, H. & Cui, Y. Crystalline-Amorphous Core - Shell Silicon Nanowires for High Capacity and High Current Battery Electrodes. *Nano Lett.* **9**, 491–495 (2009).

¹⁰⁴ Laïk, B., Ung, D., Caillard, A., Sorin Cojocaru, C., Pribat, D. & Pereira-Ramos, J.-P. An electrochemical and structural investigation of silicon nanowires as negative electrode for Li-ion batteries. *J. Solid State Electrochem.* **14**, 1835–1839 (2010).

¹⁰⁵ Gohier, A., Laïk, B., Pereira-Ramos, J.-P., Cojocaru, C. S. & Tran-Van, P. Influence of the diameter distribution on the rate capability of silicon nanowires for lithium-ion batteries. *J. Power Sources* **203**, 135–139 (2012).

¹⁰⁶ Cho, J.-H. & Picraux, S. T. Enhanced lithium ion battery cycling of silicon nanowire anodes by template growth to eliminate silicon underlayer islands. *Nano Lett.* **13**, 5740–7 (2013).

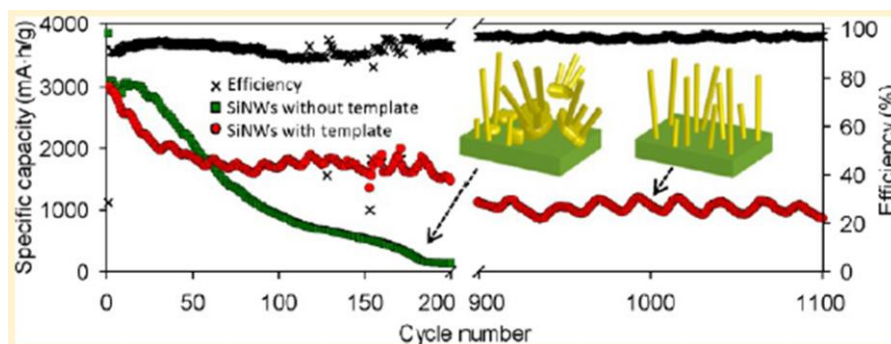


Figure 26 : cyclage d'une électrode de nanofils de silicium synthétisée à l'intérieur d'une membrane poreuse d'alumine (en rouge) et comparé au cyclage d'une électrode de SiNWs standard (en vert)¹⁰⁶

Quelques études ont également décrit l'utilisation de nanofils de silicium synthétisés par d'autres méthodes que la CVD^{107,108}. D'autres se sont quant à elles attachées à augmenter la quantité surfacique de silicium déposé par unité de surface^{109,110,111}, ce qui est généralement l'un des principaux inconvénients des électrodes nanostructurées.

Structures hybrides

Une autre approche pour obtenir une nanostructuration du silicium consiste à déposer une couche de silicium sur un collecteur de courant lui-même nanostructuré. Un grand nombre de ces structures hybrides de type core-shell ont été étudiés. Le schéma présenté ci-dessous (Figure 27) présente l'intérêt de ce type de structure. Les faibles distances entre la surface du matériau et le collecteur de courant, permettent d'une part d'améliorer la conductivité électronique et donc de supporter de forts courants de charge/décharge, et d'autre part de conserver une bonne connexion entre le matériau actif et le support et donc de limiter les pertes de matériau actif¹¹².

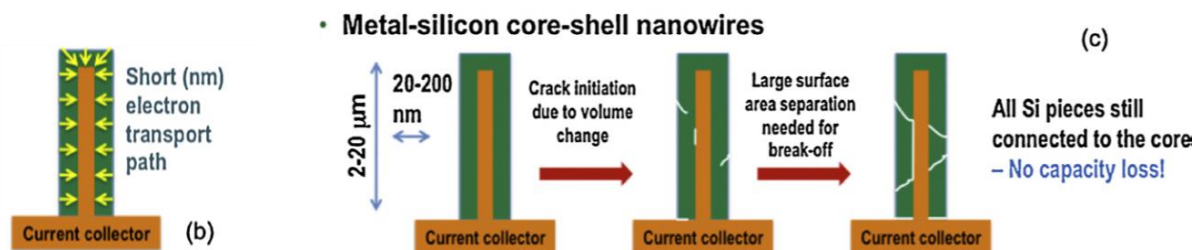


Figure 27 : Schéma illustrant les avantages des électrodes de silicium avec un collecteur de courant nanostructuré¹¹²

¹⁰⁷ Chan, C. K., Patel, R. N., Connell, M. J. O., Korgel, B. A. & K, Y. C. Solution-Grown Silicon Nanowires for Lithium-Ion Battery Anodes. *4*, 1443–1450 (2010).

¹⁰⁸ Huang, R. & Zhu, J. Silicon nanowire array films as advanced anode materials for lithium-ion batteries. *Mater. Chem. Phys.* **121**, 519–522 (2010).

¹⁰⁹ Quiroga-González, E., Carstensen, J. & Föll, H. Good cycling performance of high-density arrays of Si microwires as anodes for Li ion batteries. *Electrochim. Acta* **101**, 93–98 (2013).

¹¹⁰ Hu, L., Wu, H., Hong, S. S., Cui, L., McDonough, J. R., Bohy, S. & Cui, Y. Si nanoparticle-decorated Si nanowire networks for Li-ion battery anodes. *Chem. Commun. (Camb)*. **47**, 367–9 (2011).

¹¹¹ Liu, Y., Huang, K., Fan, Y., Zhang, Q., Sun, F., Gao, T., Yang, L. & Zhong, J. Three-dimensional network current collectors supported Si nanowires for lithium-ion battery applications. *Electrochim. Acta* **88**, 766–771 (2013).

¹¹² Qu, J., Li, H., Henry, J. J., Martha, S. K., Dudney, N. J., Xu, H., Chi, M., Lance, M. J., *et al.* Self-aligned Cu–Si core-shell nanowire array as a high-performance anode for Li-ion batteries. *J. Power Sources* **198**, 312–317 (2012).

Un grand nombre de structures a ainsi été proposées dans la littérature, avec du silicium déposé sur des nanopilliers de cuivre¹¹², de nickel¹¹³ ou de ZnO¹¹⁴, sur des nanofibres de carbone^{115,116,117}, ou encore sur des nanotubes de carbone^{118,119,120,121}. Nous avons par exemple dans notre groupe proposé une structure avec un tapis de nanotubes recouverts d'une couche de silicium amorphe¹¹⁸. Nous avons pu constater d'après les images MEB que le silicium se déposait le long des nanofils sous forme de billes. Les nanotubes de carbone ont un diamètre de 5 nm et leur contribution à la masse de l'électrode est négligeable. Les billes de silicium ont quant à elles des diamètres d'environ 10 nm. Cette électrode est capable de supporter des courant très forts, jusqu'à 15C et est capable de cycliser pendant une centaine de cycles avec un courant de 10C. Concernant les autres études, une bonne stabilité du cyclage a par exemple été obtenue pour un tapis de nanofibres de carbone recouvertes de silicium¹¹⁷, qui a montré une rétention de capacité de 89 % après 100 cycles à 1C.

Structures poreuses

Le dernier type de nanostructures qui seront présentées dans cette thèse sont les structures poreuses. L'intérêt de mettre en forme le silicium sous une forme poreuse est de lui laisser de l'espace pour pouvoir gonfler lors de la lithiation. Des nanofils de silicium mésoporeux ont par exemple été synthétisés pour faciliter le gonflement de la structure^{122,123,124}. Un autre exemple qu'on peut citer est le nanotube de silicium. Contrairement aux nanofils, ces derniers présentent un cœur creux. Différentes équipes ont proposé des électrodes à base de nanotubes de silicium^{125,126,127}, mais les résultats les plus

¹¹³ Wang, D., Yang, Z., Li, F., Wang, X., Liu, D., Wang, P. & He, D. Performance of Si–Ni nanorod as anode for Li-ion batteries. *Mater. Lett.* **65**, 3227–3229 (2011).

¹¹⁴ Xia, F., Kim, S. B., Cheng, H., Lee, J. M., Song, T., Huang, Y., Rogers, J. a, Paik, U., *et al.* Facile synthesis of free-standing silicon membranes with three-dimensional nanoarchitecture for anodes of lithium ion batteries. *Nano Lett.* **13**, 3340–6 (2013).

¹¹⁵ Cui, L., Yang, Y., Hsu, C. & Cui, Y. Carbon - Silicon Core - Shell Nanowires as High Capacity Electrode for Lithium Ion Batteries 2009. *Nano Lett.* **9**, 3370–3374 (2009).

¹¹⁶ Simon, G. K., Maruyama, B., Durstock, M. F., Burton, D. J. & Goswami, T. Silicon-coated carbon nanofiber hierarchical nanostructures for improved lithium-ion battery anodes. *J. Power Sources* **196**, 10254–10257 (2011)

¹¹⁷ Klankowski, S. A., Rojeski, R. A., Cruden, B. A., Liu, J., Wu, J., Li, J., A high-performance lithium-ion battery anode based on the core-shell heterostructure of silicon-coated vertically aligned carbon nanofibers, *J. Mater. Chem. A* **1**, 1055-1064 (2013).

¹¹⁸ Gohier, A., Laik, B., Kim, K.H., Maurice, J.L., Pereira-Ramos, J.P., Cojocar, C.S., Tran-Van, P., *Adv. Mater.* **24**, 2592-2597 (2012).

¹¹⁹ Wang, W. & Kumta, P. N. Nanostructured Hybrid Silicon / Carbon. *ACS Nano* **4**, 2233–2241 (2010).

¹²⁰ Evanoff, K., Khan, J., Balandin, A.A., Magasinski, A., Ready, W.J., Fuller, T.F., Yushin, G., Towards ultrathick battery electrodes: aligned carbon nanotube-enabled architecture. *Adv Mater.* **24**, 533-537 (2012).

¹²¹ Fan, Y., Zhang, Q., Xiao, Q., Wang, X. & Huang, K. High performance lithium ion battery anodes based on carbon nanotube – silicon core – shell nanowires with controlled morphology. *Carbon N. Y.* **59**, 264–269 (2013).

¹²² Lee, D. J., Lee, H., Ryou, M., Han, G., Lee, J., Song, J., Choi, J., Cho, K. Y., *et al.* Electrospun Three-Dimensional Mesoporous Silicon Nano fi bers as an Anode Material for High-Performance Lithium Secondary Batteries. (2013).

¹²³ Yoo, J.-K., Kim, J., Lee, H., Choi, J., Choi, M.-J., Sim, D. M., Jung, Y. S. & Kang, K. Porous silicon nanowires for lithium rechargeable batteries. *Nanotechnology* **24**, 424008 (2013).

¹²⁴ Wang, B., Li, X., Qiu, T., Luo, B., Ning, J., Li, J., Zhang, X., Liang, M., *et al.* High volumetric capacity silicon-based lithium battery anodes by nanoscale system engineering. *Nano Lett.* **13**, 5578–84 (2013).

¹²⁵ Park, M.-H., Kim, M. G., Joo, J., Kim, K., Kim, J., Ahn, S., Cui, Y. & Cho, J. Silicon nanotube battery anodes. *Nano Lett.* **9**, 3844–7 (2009).

¹²⁶ Song, T., Xia, J., Lee, J.-H., Lee, D. H., Kwon, M.-S., Choi, J.-M., Wu, J., Doo, S. K., *et al.* Arrays of sealed silicon nanotubes as anodes for lithium ion batteries. *Nano Lett.* **10**, 1710–6 (2010).

¹²⁷ Ha, J. & Paik, U. Hydrogen treated, cap-opened Si nanotubes array anode for high power lithium ion battery. *J. Power Sources* **244**, 463–468 (2013).

significatifs ont été obtenus par Wu *et al.*¹²⁸ qui ont proposé une structure de type nanotube de silicium avec une couche surfacique d'oxyde qui joue le rôle de gaine pour que l'expansion volumique soit orientée vers le cœur creux du nanotube et non vers l'extérieur, comme schématisé sur la Figure 28c. Une excellente stabilité du cyclage est obtenue pour ces électrodes, avec jusqu'à 6000 cycles à plus de 600 mAh.g⁻¹ pour un régime de 12C (cf. Figure 28b). Il faut cependant noter que la quantité surfacique de silicium déposée sur l'électrode pour de telles structures est très faible, ce qui limite les éventuelles applications.

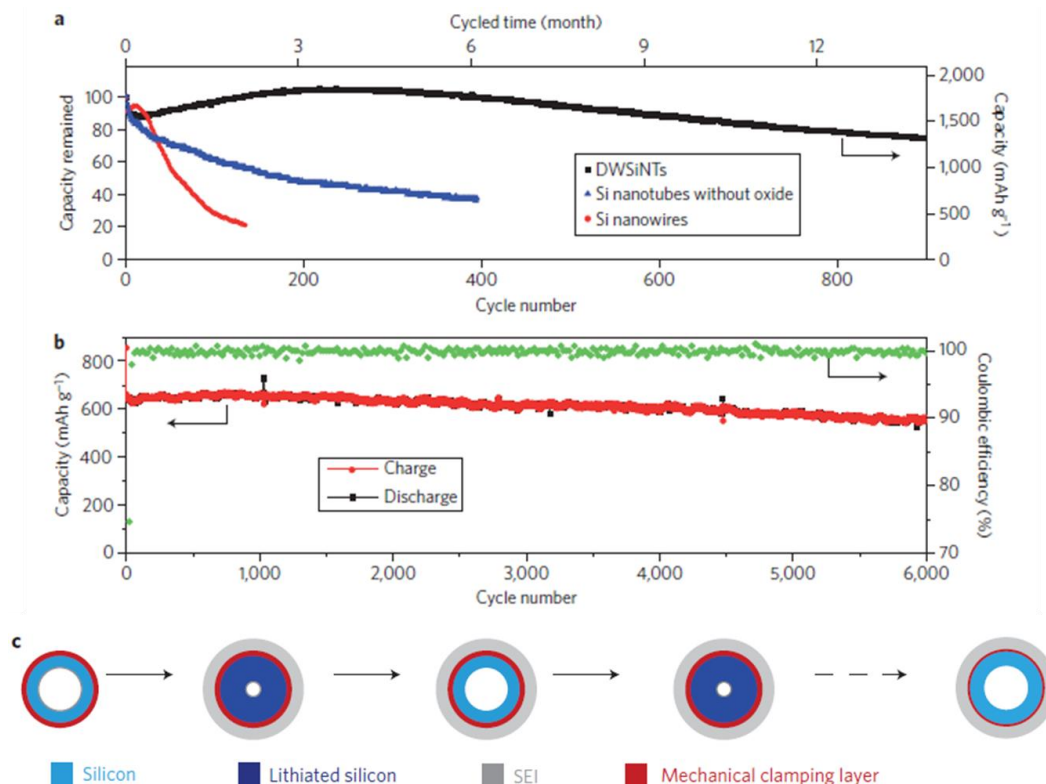


Figure 28 : (a,b) cyclage face à Li d'électrodes de nanotubes de silicium recouverts d'une couche d'oxyde. (a) comparaison avec une électrode de nanofils de silicium et une électrode de nanotube de silicium sans couche surfacique pour un cyclage à C/5. (b) cyclage à 12 C.n (c) évolution de la structure des électrodes de nanotubes de silicium avec une couche surfacique d'oxyde qui joue un rôle de gaine¹²⁸

L'idée astucieuse soulevée dans cette étude de confiner le silicium à l'intérieur d'une gaine fixe a été depuis reprise dans plusieurs études. Cette gaine doit malgré tout rester poreuse aux ions lithium afin de permettre la lithiation du silicium à l'intérieur. Pour constituer cette gaine, différents types de carbones mésoporeux ont été proposés, dans lesquels sont confinées des nanoparticules de silicium^{129,130,131,132}. L'exemple de la structure proposée par Liu et al. est illustré sur la Figure 29, avec

¹²⁸ Wu, H., Chan, G., Choi, J. W., Ryu, I., Yao, Y., McDowell, M. T., Lee, S. W., Jackson, A., *et al.* Stable cycling of double-walled silicon nanotube battery anodes through solid-electrolyte interphase control. *Nat. Nanotechnol.* **7**, 310–5 (2012).

¹²⁹ Liu, N., Wu, H., McDowell, M. T., Yao, Y., Wang, C. & Cui, Y. A yolk-shell design for stabilized and scalable li-ion battery alloy anodes. *Nano Lett.* **12**, 3315–21 (2012).

¹³⁰ Chen, S., Gordin, M. L., Yi, R., Howlett, G., Sohn, H. & Wang, D. Silicon core-hollow carbon shell nanocomposites with tunable buffer voids for high capacity anodes of lithium-ion batteries. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14**, 12741–5 (2012).

¹³¹ Wu, H., Zheng, G., Liu, N., Carney, T. J., Yang, Y. & Cui, Y. Engineering empty space between Si nanoparticles for lithium-ion battery anodes. *Nano Lett.* **12**, 904–9 (2012).

l'évolution de la capacité lors du cyclage à 1C : 1000 cycles sont effectués, avec une très bonne rétention de capacité de 74 %. Ce type de structure poreuse peut être synthétisée en trois étapes¹³⁰. La première consiste à recouvrir les nanoparticules de silicium d'une couche de silice, ce qui peut être effectué en solution en utilisant la méthode de Stöber (hydrolyse puis condensation de tetraethoxysilane). Dans la deuxième étape, ces nanoparticules de Si/SiO₂ sont ensuite recouvertes, toujours en solution, d'une couche de polymère (polydopamine par exemple). La dernière étape consiste enfin à chauffer ces particules à 900 °C pour convertir le polymère en couche de carbone et à les rincer dans une solution contenant du HF pour retirer la couche interne de SiO₂. En contrôlant au départ l'épaisseur de la couche de SiO₂ il est ainsi possible de contrôler la quantité de vide autour de la particule de silicium.

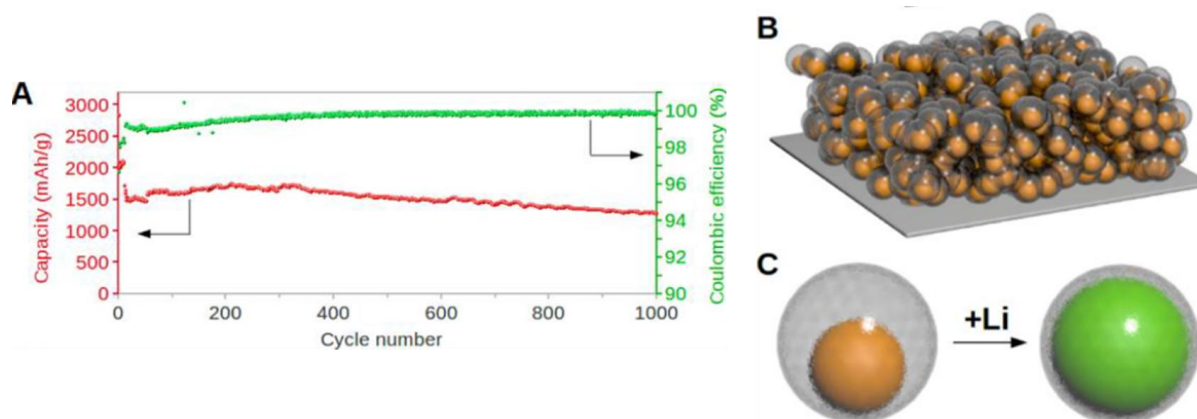


Figure 29 : (a) Cyclage d'une électrode de nanoparticules de silicium confinées dans un carbone mésoporeux, évolution de la capacité en fonction du nombre de cycles. (b) Schéma de la structure poreuse et (c) principe de fonctionnement lors du cyclage, avec gonflement de la particule de silicium à l'intérieur de la gaine en carbone¹²⁹.

1.3.3.3 Réactions de surface

La SEI sur les électrodes de silicium

Nous avons vu pour l'instant comment il était possible d'améliorer la stabilité des électrodes de silicium en jouant sur leur structure et leur mise en forme, pour pouvoir accommoder plus facilement les variations de volume. Il faut savoir qu'une autre source de vieillissement est particulièrement importante pour les électrodes de silicium. Il s'agit de la dégradation de l'électrolyte à la surface de l'électrode qui conduit à la formation de la couche de SEI. La formation de SEI est un phénomène observé sur toutes les électrodes négatives de batteries lithium-ion. Cependant, la SEI formée sur les électrodes de silicium n'est pas stable et se forme de façon continue tout au long du cyclage jusqu'à atteindre des épaisseurs très importantes. Une illustration de cette accumulation de SEI est présentée sur le schéma de la Figure 30. L'instabilité de la SEI est probablement liée aux variations successives de volume qui font que la SEI se décolle de la surface en certains endroits et qu'elle n'assure donc pas son rôle de passivation.

¹³² Zhou, X., Tang, J., Yang, J., Xie, J. & Ma, L. Silicon@carbon hollow core-shell heterostructures novel anode materials for lithium ion batteries. *Electrochim. Acta* **87**, 663–668 (2013).

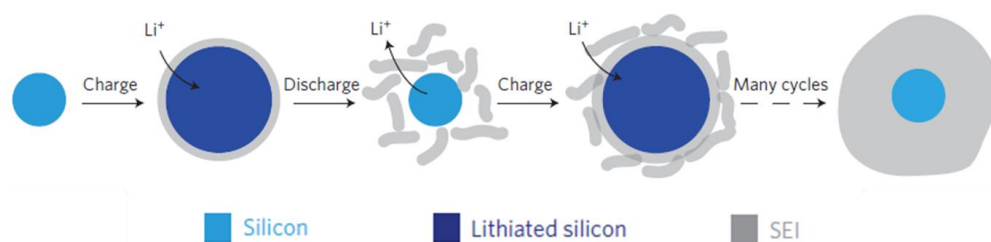


Figure 30 : Schéma expliquant la formation de la SEI autour de nanostructures de silicium et son accumulation au cours du cyclage¹²⁸

Sur des électrodes composites, une augmentation de l'épaisseur et de la masse de l'électrode ont ainsi été démontrées par Mazouzi et al.¹³³. Ces augmentations peuvent être directement corrélées à la capacité irréversible cumulée, ce qui montre la corrélation entre l'irréversibilité du cyclage et l'accumulation de SEI. Oumellal et al.¹³⁴ ont confirmé grâce à des analyses RMN du lithium que les pertes de lithium pendant le cyclage étaient dues à la formation de SEI et non à une délithiation incomplète de l'électrode. Il en résulte une accumulation de SEI dans la porosité de l'électrode, qui peut alors bloquer le passage des ions lithium au sein de l'électrode et empêcher la lithiation d'une partie du matériau actif situé à proximité du collecteur de courant.

La composition de la SEI a été étudiée sur différents types d'électrodes de silicium. Les électrolytes les plus souvent utilisés pour ces études sont ceux constitués d'un mélange binaire ou ternaire de carbonates (généralement EC et DMC et/ou DEC) et du sel de lithium LiPF₆. Il s'agit de l'électrolyte le plus couramment utilisé dans les batteries Li-ion. La première remarque qui ressort de l'étude de Chan et al.¹³⁵ sur des électrodes de nanofils de silicium est que la SEI est formée tout au long de la première lithiation de l'électrode, y compris au même potentiel que la lithiation du silicium. Les produits de dégradation sont ensuite très similaires à ceux obtenus sur l'électrode de graphite¹³⁶, présentés précédemment dans la partie I.2.5. Il s'agit principalement de (CH₂OCO₂Li)₂ (provenant de la réduction du EC) ; de CH₃OCO₂Li et CH₃OLi (provenant de la réduction du DMC) ; de Li₂CO₃ obtenu par décomposition du EC ou par réaction entre des traces d'eau et des ROCO₂Li (CH₃OCO₂Li par exemple) ; et de LiF et Li_xPF_yO_z (formés par décomposition du sel LiPF₆). La présence de composés spécifiques aux électrodes de silicium a également été mise en évidence par Philippe et al.¹³⁶ : il s'agit de SiO_xF_y et Li₄SiO₄ issus de la réaction de l'oxyde de surface SiO₂ avec l'électrolyte. Il faut noter que l'importance relative de ces composés reste encore assez mal connue et diffère selon les études. Le rôle de ces différents composants sur la stabilité du cyclage est également mal compris à ce jour.

Additifs dans l'électrolyte

Afin de stabiliser la SEI sur les électrodes de silicium, la première approche est analogue à celle qui a permis la stabilisation de la SEI sur les électrodes de graphite : elle consiste à ajouter des

¹³³ Mazouzi, D., Delpuech, N., Oumellal, Y., Gauthier, M., Cerbelaud, M., Gaubicher, J., Dupré, N., Moreau, P., *et al.* New insights into the silicon-based electrode's irreversibility along cycle life through simple gravimetric method. *J. Power Sources* **220**, 180–184 (2012).

¹³⁴ Oumellal, Y., Delpuech, N., Mazouzi, D., Dupré, N., Gaubicher, J., Moreau, P., Soudan, P., Lestriez, B., *et al.* The failure mechanism of nano-sized Si-based negative electrodes for lithium ion batteries. *J. Mater. Chem.* **21**, 6201 (2011).

¹³⁵ Chan, C. K., Ruffo, R., Hong, S. S. & Cui, Y. Surface chemistry and morphology of the solid electrolyte interphase on silicon nanowire lithium-ion battery anodes. *J. Power Sources* **189**, 1132–1140 (2009).

¹³⁶ Philippe, B., Gorgoi, M. & Edstro, K. Role of the LiPF₆ Salt for the Long-Term Stability of Silicon Electrodes in Li-Ion Batteries – A Photoelectron Spectroscopy Study. *Chem. Mater.* **25**, 394–404 (2013).

additifs dans l'électrolyte pour modifier la nature de la SEI et la rendre plus stable¹³⁷. Différents additifs ont été testés sur des électrodes de films minces de silicium. L'acide succinique permet par exemple d'améliorer la stabilité du cyclage de films minces de silicium amorphe¹³⁸. L'action de cet additif est qu'il limite la décomposition du sel LiPF_6 pour l'électrolyte dans lequel il est introduit. La SEI formée a alors une composition en Li_2CO_3 et autres composés de dégradation des solvants plus importante que dans le cas d'un électrolyte sans additif et présente alors un meilleur comportement mécanique. Le TPFPB (tris(pentafluorophenyl)borane) a également été utilisé en tant qu'additif¹³⁹ et permet une amélioration de la stabilité du cyclage grâce à sa décomposition qui intervient à un potentiel de 1,7 V.

Mais les deux additifs les plus utilisés sur les électrodes de silicium sont le vinylène carbonate (VC) et le fluoroéthylène carbonate (FEC). Ces deux composés ont une structure assez proche. Etacheri et al. ont d'ailleurs reporté que la première étape de la dégradation du FEC est la perte d'un groupe HF qui mène à la création d'une double liaison et donc à la formation *in situ* du VC¹⁴⁰.

Le VC est un additif d'électrolyte bien connu pour son utilisation avec les électrodes de graphite¹⁴¹ car il permet de stabiliser leur SEI et d'éviter l'exfoliation du graphite. Son influence sur les électrodes de silicium s'est également révélée très positive, aussi bien sur des films minces de silicium amorphe^{142,99} que sur des électrodes de nanofils de silicium¹⁴³. D'après Ulldemolins *et al.*⁹⁹, l'utilisation du VC permet de limiter la formation de craquelures dans le film mince de silicium et permet ainsi d'avoir une rétention de capacité de 84 % après 500 cycles (au lieu de 10 % pour le même cyclage sans VC).

L'utilisation de l'additif FEC a été reportée dans plusieurs études d'électrodes de silicium, sur des films minces^{144,145}, des nanofils de silicium¹⁴⁶ et des électrodes composites¹⁴⁷. Choi *et al.*¹⁴⁴ ont observé que la présence du FEC permet de diminuer la porosité des films minces de silicium, ce qui

¹³⁷ Zhang, S. S. A review on electrolyte additives for lithium-ion batteries. *J. Power Sources* **162**, 1379–1394 (2006).

¹³⁸ Han, G.-B., Ryou, M.-H., Cho, K. Y., Lee, Y. M. & Park, J.-K. Effect of succinic anhydride as an electrolyte additive on electrochemical characteristics of silicon thin-film electrode. *J. Power Sources* **195**, 3709–3714 (2010).

¹³⁹ Han, G.-B., Lee, J.-N., Choi, J. W. & Park, J.-K. Tris(pentafluorophenyl) borane as an electrolyte additive for high performance silicon thin film electrodes in lithium ion batteries. *Electrochim. Acta* **56**, 8997–9003 (2011).

¹⁴⁰ Etacheri, V., Haik, O., Go, Y., Roberts, G. A., Stefan, I. C., Fasching, R. & Aurbach, D. Effect of Fluoroethylene Carbonate (FEC) on the Performance and Surface Chemistry of Si-Nanowire Li-Ion Battery Anodes. *langmuir* **28**, 965–976 (2012).

¹⁴¹ Aurbach, D., Gamolsky, K., Markovsky, B., Gofer, Y., Schmidt, M. & Heider, U. On the use of vinylène carbonate (VC) as an additive to electrolyte solutions for Li-ion batteries. *Electrochim. Acta* **47**, 1423–1439 (2002).

¹⁴² Chen, L., Wang, K., Xie, X. & Xie, J. Effect of vinylène carbonate (VC) as electrolyte additive on electrochemical performance of Si film anode for lithium ion batteries. *J. Power Sources* **174**, 538–543 (2007).

¹⁴³ Xiao, Y., Hao, D., Chen, H., Gong, Z. & Yang, Y. Economical synthesis and promotion of the electrochemical performance of silicon nanowires as anode material in Li-ion batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **5**, 1681–7 (2013).

¹⁴⁴ Choi, N.-S., Yew, K. H., Lee, K. Y., Sung, M., Kim, H. & Kim, S.-S. Effect of fluoroethylene carbonate additive on interfacial properties of silicon thin-film electrode. *J. Power Sources* **161**, 1254–1259 (2006).

¹⁴⁵ Dalavi, S., Guduru, P. & Lucht, B. L. Performance Enhancing Electrolyte Additives for Lithium Ion Batteries with Silicon Anodes. *J. Electrochem. Soc.* **159**, A642 (2012).

¹⁴⁶ Etacheri, V., Haik, O., Go, Y., Roberts, G. A., Stefan, I. C., Fasching, R. & Aurbach, D. Effect of Fluoroethylene Carbonate (FEC) on the Performance and Surface Chemistry of Si-Nanowire Li-Ion Battery Anodes. *langmuir* **28**, 965–976 (2012).

¹⁴⁷ Bordes, A., Eom, K. & Fuller, T. F. The effect of fluoroethylene carbonate additive content on the formation of the solid-electrolyte interphase and capacity fade of Li-ion full-cell employing nano Si-graphene composite anodes. *J. Power Sources* **257**, 163–169 (2014).

permet donc de limiter l'accès de l'électrolyte au matériau actif et sa dégradation. Etacheri *et al.*¹⁴⁶ ont quant à eux attribué le gain de stabilité pour l'électrolyte contenant le FEC à la formation d'une SEI plus fine et plus riche en polycarbonates, ce qui favoriserait le bon comportement mécanique de cette SEI lors du cyclage.

Des électrolytes différents du classique mélange de carbonate avec le LiPF_6 ont également été testés sur des électrodes de silicium. Le remplacement du sel LiPF_6 par le lithium bis oxalato borate (LiBOB) a par exemple été étudié par une équipe qui reporte que l'utilisation de ce sel permet de former une SEI moins poreuse et donc de stabiliser le cyclage¹⁴⁸. Etacheri *et al.* ont quant à eux présenté le cyclage de nanofils de silicium dans un électrolyte avec un solvant dioxolane et un sel de LiTFSI (lithium bis-trifluoromethanesulfonimide)¹⁴⁹. L'utilisation de cet électrolyte permet de diminuer la capacité irréversible, y compris dès le premier cycle, et de former une SEI plus fine et plus flexible grâce à la présence de poly dioxolane. Il en résulte une bien meilleure stabilité du cyclage par rapport à un électrolyte standard à base de carbonates. Ces performances sont par ailleurs accrues lorsque du LiNO_3 est introduit en tant qu'additif dans cet électrolyte. Dans ce cas, une capacité de 1275 mAh.g^{-1} est toujours délivrée par l'électrode après un millier de cycles à 6C et 60°C .

Revêtement de surface

Une autre stratégie pour remédier à l'instabilité de l'interface entre l'électrode et l'électrolyte consiste à modifier cette interface, via le dépôt d'un revêtement à la surface du silicium. Ce type de stratégie a été particulièrement abordée sur les nanofils de silicium, c'est donc le cas de ce type d'électrode qui est détaillé ci-dessous. Il faut noter que ces revêtements doivent rester perméables aux ions lithium afin de permettre à ces derniers de diffuser jusqu'au matériau actif et donc à l'électrode de cycler.

Le premier matériau utilisé comme revêtement de surface sur des nanofils de silicium est le carbone. Chen *et al.* ont ainsi déposé une couche de carbone d'environ 10 nm sur des nanofils de silicium par évaporation et ont montré que les propriétés conductrices de ce dépôt permettent d'améliorer les performances à fort régime de l'électrode¹⁵⁰. Bogart *et al.*¹⁵¹ ont plus récemment confirmé grâce à des analyses MET *in situ* que la lithiation de nanofils recouverts de carbone conducteur était plus rapide que celle de nanofils sans revêtement. Ils ont par ailleurs montré que ce revêtement de carbone, lorsqu'il était uniforme, permettait de contenir les variations volumiques des nanofils et d'empêcher de cette façon la lithiation complète du silicium. Le résultat est que ces nanofils recouverts de carbone peuvent délivrer une capacité stable de 2000 mAh.g^{-1} à C/10 pendant une centaine de cycles. Une amélioration significative de la stabilité du cyclage grâce à un revêtement carboné a également été reportée par Cho *et al.*¹⁵². Il s'agit plus précisément dans ce cas d'une couche graphitique dopée à l'azote déposée sur un tapis de nanofils de silicium. Cette couche graphitique, en

¹⁴⁸ Choi, N.-S., Yew, K. H., Kim, H., Kim, S.-S. & Choi, W.-U. Surface layer formed on silicon thin-film electrode in lithium bis(oxalato) borate-based electrolyte. *J. Power Sources* **172**, 404–409 (2007).

¹⁴⁹ Etacheri, V., Geiger, U., Gofer, Y., Roberts, G. a, Stefan, I. C., Fasching, R. & Aurbach, D. Exceptional electrochemical performance of Si-nanowires in 1,3-dioxolane solutions: a surface chemical investigation. *Langmuir* **28**, 6175–84 (2012).

¹⁵⁰ Chen, H., Dong, Z., Fu, Y. & Yang, Y. Silicon nanowires with and without carbon coating as anode materials for lithium-ion batteries. *J. Solid State Electrochem.* **14**, 1829–1834 (2010).

¹⁵¹ Bogart, T. D., Oka, D., Lu, X., Gu, M., Wang, C., Korgel, B. A. & Al, B. E. T. Lithium Ion Battery Performance of Silicon Nanowires with Carbon Skin. 915–922 (2014).

¹⁵² Cho, Y. J., Kim, H. S., Im, H., Myung, Y., Jung, G. B., Lee, C. W., Park, J., Park, M.-H., *et al.* Nitrogen-Doped Graphitic Layers Deposited on Silicon Nanowires for Efficient Lithium-Ion Battery Anodes. *J. Phys. Chem. C* **115**, 9451–9457 (2011).

plus de protéger le silicium est alors capable d'insérer des ions lithium, ce qui contribue à augmenter la capacité de l'électrode.

Un autre revêtement de surface qui a également permis de prolonger le cyclage des électrodes de nanofils de silicium est l'alumine¹⁵³, déposée par ALD (atomic layer deposition). Grâce à ce revêtement, Nguyen *et al.* ont pu effectuer plus de 700 cycles à 1200 mAh.g⁻¹ avec un courant de 4,2 A/g (~1C), et 1280 cycles à 1200 mAh.g⁻¹ pour un courant de 1,2 A/g (*cf.* Figure 31a,b). L'électrode est observée au MEB après 500 cycles à 4,2 A/g et après avoir pris soin de retirer la SEI (*cf.* Figure 31c). Cette image montre que le revêtement d'alumine a permis de maintenir l'intégrité des nanofils après ce grand nombre de cycles, même si leur surface est devenue beaucoup plus rugueuse et que le revêtement s'est craquelé.

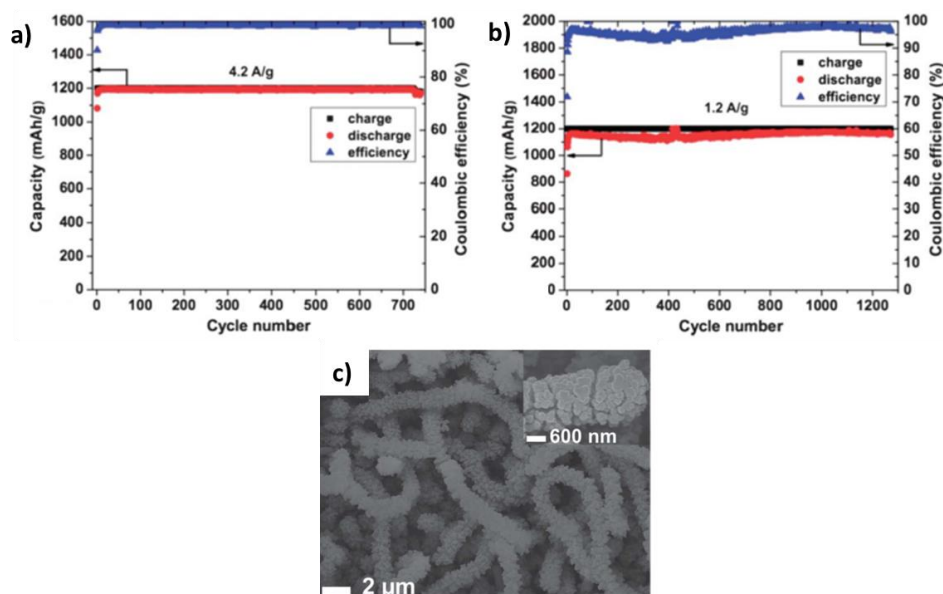


Figure 31 : (a,b) Cyclage d'une électrode de nanofils de silicium recouverts d'une couche d'alumine par ALD en limitant la capacité à 1200 mAh.g⁻¹. (a) Courant de 4,2 A/g et (b) courant de 1,2 A/g. (c) Image MEB de cette électrode après 500 cycles à 4,2 A/g

On peut également évoquer d'autres revêtements qui ont été proposés pour recouvrir des nanofils de silicium et qui ont permis d'améliorer la stabilité du cyclage par rapport à des nanofils sans revêtement, comme le NiO¹⁵⁴, le cuivre¹⁵⁵, l'aluminium¹⁵⁶, ou encore le PEDOT qui est un polymère conducteur¹⁵⁷.

¹⁵³ Nguyen, H. T., Zamfir, M. R., Duong, L. D., Lee, Y. H., Bondavalli, P. & Pribat, D. Alumina-coated silicon-based nanowire arrays for high quality Li-ion battery anodes. *J. Mater. Chem.* **22**, 24618 (2012).

¹⁵⁴ Qiu, M. C., Yang, L. W., Qi, X., Li, J. & Zhong, J. X. Fabrication of ordered NiO coated Si nanowire array films as electrodes for a high performance lithium ion battery. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2**, 3614–8 (2010).

¹⁵⁵ Chen, H., Xiao, Y., Wang, L. & Yang, Y. Silicon nanowires coated with copper layer as anode materials for lithium-ion batteries. *J. Power Sources* **196**, 6657–6662 (2011).

¹⁵⁶ Memarzadeh, E. L., Kalisvaart, W. P., Kohandehghan, A., Zahiri, B., Holt, C. M. B. & Mitlin, D. Silicon nanowire core aluminum shell coaxial nanocomposites for lithium ion battery anodes grown with and without a TiN interlayer. *J. Mater. Chem.* **22**, 6655 (2012).

¹⁵⁷ Yao, Y., Liu, N., McDowell, M. T., Pasta, M. & Cui, Y. Improving the cycling stability of silicon nanowire anodes with conducting polymer coatings. *Energy Environ. Sci.* **5**, 7927 (2012).

I.3.4 Projections de l'utilisation du Si sur la densité d'énergie totale

L'étude bibliographique des électrodes à base de silicium a montré que de nombreux progrès avaient été effectués en seulement quelques années, sur la compréhension des mécanismes de (dé)lithiation et de vieillissement de ces électrodes d'une part, et sur les voies d'amélioration de la stabilité de ces électrodes lors du cyclage d'autre part. A ce jour, les études se concentrent principalement sur l'électrode de silicium seule, en effectuant des tests face à du lithium métallique. La capacité gravimétrique du silicium paraît alors considérable par rapport à celle du graphite. Il faut cependant garder à l'esprit que ces électrodes sont destinées à être utilisées dans des cellules Li-ion complètes, face à une électrode positive qui est un matériau d'insertion et dans des cellules de plus grandes dimensions. La densité d'énergie de la cellule finale ne dépend donc pas uniquement de la capacité spécifique du matériau d'électrode négative mais elle dépend aussi de nombreux facteurs tels que la capacité de l'électrode positive, l'épaisseur et la porosité des deux électrodes, mais aussi de la contribution de la masse des différents composants non électroactifs (collecteurs de courant, séparateur et enveloppe de la cellule).

I.3.4.1 *Comment évaluer la densité d'énergie de la cellule complète en fonction des électrodes utilisées ?*

Afin d'évaluer les gains en énergie que l'on peut espérer sur une cellule d'un pack batterie en remplaçant l'électrode de graphite commerciale par une électrode à base de silicium, nous avons utilisé un calculateur performant appelé BatPac et mis à disposition du public par la société Argonne¹⁸. Ce calculateur se présente sous la forme d'un fichier Excel qui peut facilement être mis à jour par l'utilisateur. Il est à l'origine destiné à évaluer les coûts de production de différentes technologies de batteries, en fonction des matériaux utilisés, du design de la batterie et du procédé de production, ce qui nécessite des données précises sur le type d'électrodes utilisées, suivi d'un calcul itératif des masses et des volumes de matériaux nécessaires pour atteindre l'énergie désirée. On en déduit alors facilement les densités d'énergie massique et volumique des cellules. Ce sont à ces étapes que nous nous sommes intéressés.

Concernant les caractéristiques du pack batterie utilisé pour ces calculs, il est constitué de 16 modules qui contiennent chacun 13 cellules montées en parallèle. Cela représente donc un total de 208 cellules. Les calculs itératifs sont effectués de manière à obtenir un pack de 38 kWh. Ces contraintes seront maintenues pour tous les cas étudiés ci-dessous. Concernant les caractéristiques des cellules, nous sommes partis d'une cellule initiale de 50 Ah comprenant une électrode positive de NMC et une électrode négative de graphite. Leurs caractéristiques sont présentées dans le Tableau 3. La capacité surfacique est ajustée par le calcul itératif pour atteindre la capacité recherchée, avec la contrainte d'un ratio négative/positive égal à 1,1 (l'excès de négative est utilisé pour prévenir les risques de dépôt de lithium métallique). Pour cette cellule NMC vs graphite, les capacités surfaciques sont respectivement de 4,5 mAh.cm⁻² et 5,0 mAh.cm⁻². Le séparateur utilisé a quant à lui une épaisseur fixe de 20 µm et une porosité de 50 %. L'influence du remplacement de l'électrode de graphite par une électrode à base de silicium est ensuite étudiée en imposant à cette électrode les caractéristiques présentées dans le Tableau 3. La porosité de 71 % est préalablement calculée de manière à conserver une porosité de 20 % après gonflement de l'électrode en fin de lithiation et ainsi permettre à l'électrolyte et aux ions lithium de continuer à accéder au matériau.

	Cathode NMC	Anode Graphite	Anode Si
Epaisseur collecteur de courant	15 μm (Al)	10 μm (Cu)	10 μm (Cu)
Capacité spécifique	175 mAh.g^{-1}	350 mAh.g^{-1}	3580 mAh.g^{-1}
Formulation	95% NMC / 2,5% noir de carbone / 2,5% liant	95% graphite / 2,5% noir de carbone / 2,5% liant	80% Si / 10% noir de carbone / 10% liant
Porosité	32 %	34 %	71 %
Rendement du premier cycle	-	90 %	85 %

Tableau 3 : Caractéristiques des électrodes utilisées dans BatPac

I.3.4.2 Influence du remplacement de l'électrode de graphite par une électrode composite de silicium

Comme spécifié précédemment, l'énergie totale du pack « véhicule électrique » imposé est dans tous les cas de 38 kWh. Dans le cas de l'utilisation d'une électrode de graphite, cela correspond à des cellules de 3,62 V et de 50,2 Ah. Dans le cas de l'utilisation d'une électrode de silicium, les cellules ont alors une tension un peu plus faible de 3,3 V, ce qui est dû au fait que le plateau de délithiation du silicium est situé à plus haut potentiel que le plateau de délithiation du graphite. En conséquence, la cellule est conçue pour avoir une capacité plus grande, de 55,5 Ah.

On peut ensuite s'intéresser plus précisément à l'influence de ce remplacement sur les masses des différents matériaux utilisés pour composer ces cellules. Ces résultats sont présentés sur l'histogramme de la Figure 32. La masse de matériau d'électrode négative a nettement diminué, ce qui est dû à la capacité spécifique beaucoup plus élevée du silicium qui permet donc d'utiliser moins de matériau. Une légère augmentation de la masse d'électrode positive est par contre nécessaire. Ceci est dû au fait que, comme évoqué précédemment, pour maintenir une énergie constante il est nécessaire de compenser la perte de tension due à l'utilisation du silicium par une légère augmentation de la capacité des électrodes. Afin de ne pas augmenter davantage l'épaisseur de l'électrode positive, cette augmentation de capacité est obtenue par une légère augmentation de la surface d'électrode utilisée. Ceci explique également les très légères variations observées sur les masses de collecteur et de séparateur. Finalement l'utilisation de l'électrode de silicium a permis un gain d'énergie massique de 16 %, passant de 250 Wh/kg à 290 Wh/kg.

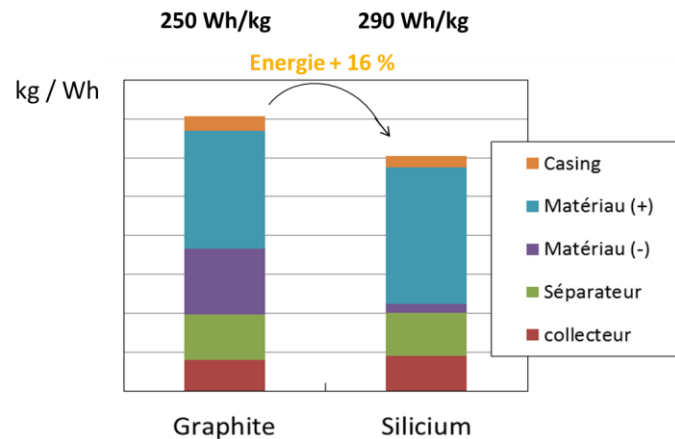


Figure 32 : influence du remplacement de l'électrode négative de graphite par une électrode de silicium dans un pack batterie sur les masses des différents composants de la cellule : les collecteurs de courant, le séparateur, les matériaux d'électrode et l'enveloppe de la cellule (casing).

La même étude a également été effectuée sur la contribution des volumes des différents composants de la cellule. Les résultats sont présentés sur l'histogramme de la Figure 33. Les mêmes tendances sont observées avec une importante diminution du volume de matériau d'électrode grâce à la capacité volumique très élevée du silicium, et ce malgré la porosité imposée de 71 %. L'épaisseur de l'électrode négative est alors de 27 μm au lieu de 100 μm dans le cas de l'utilisation d'une électrode de graphite. L'énergie volumique passe ainsi de 520 Wh/L à 660 Wh/L en utilisant une négative en silicium, ce qui correspond à une augmentation de 27 %. Le gain est donc plus important en énergie volumique qu'en énergie massique.

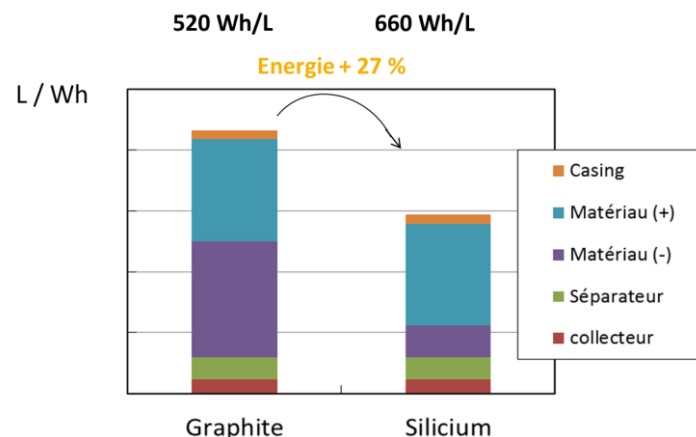


Figure 33 : influence du remplacement de l'électrode négative de graphite par une électrode de silicium dans un pack batterie sur les volumes des différents composants de la cellule : les collecteurs de courant, le séparateur, les matériaux d'électrode et l'enveloppe de la cellule (casing).

1.3.4.3 Influence de l'utilisation d'une électrode de nanofils de silicium et de sa porosité

Les résultats précédents ont été obtenus dans le cas d'une électrode composite de silicium. Dans l'hypothèse de l'utilisation d'une électrode de type nanofil de silicium, il n'y a plus de carbone ou de liant, on peut donc a priori s'attendre à une augmentation d'énergie plus marquée. Il faut cependant garder en tête que ce type d'électrode présente une porosité encore plus élevée que les électrodes composites. Le graphe de la Figure 34 représente donc les augmentations d'énergies massiques et volumiques de cellules que l'on peut espérer obtenir avec une électrode de nanofil de

silicium, en fonction de la porosité de cette dernière. Pour une porosité d'électrode de nanofils inférieure à 78 %, des gains d'énergie plus intéressants que ceux obtenus précédemment avec une électrode composite sont effectivement possibles. Si la porosité est comprise entre 78 et 82%, le gain en énergie massique reste plus intéressant. Mais on remarque que si la porosité devient vraiment trop importante et dépasse les 90 %, la densité d'énergie peut même devenir inférieure à celle d'une cellule avec une électrode de graphite. Dans ce cas il devient en effet nécessaire d'utiliser des épaisseurs d'électrodes élevées pour compenser la présence de tout ce vide et atteindre une capacité suffisante.

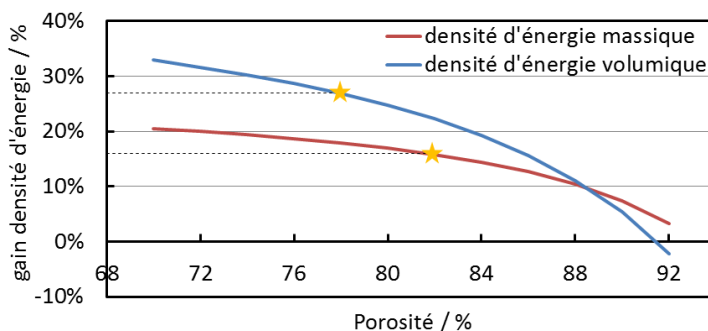


Figure 34 : Augmentation des énergies volumiques et massiques d'une cellule Li-ion en remplaçant l'électrode de graphite par une électrode de nanofils de silicium, en fonction de la porosité de cette électrode de nanofils de silicium. Les étoiles matérialisent les gains obtenus précédemment avec les électrodes composites.

I.3.4.4 Influence de la capacité de l'électrode de nanofils de silicium

Nous avons vu dans l'étude bibliographique des électrodes de silicium que la capacité délivrée par l'électrode était souvent inférieure à la capacité théorique du matériau, soit parce qu'une partie du matériau n'est pas accessible au régime de courant utilisé, soit parce qu'elle est volontairement limitée (cf. Chapitre 4). Ceci a évidemment une conséquence sur le gain en énergie de la cellule complète lors du remplacement de l'électrode de graphite par une électrode de silicium, comme illustré sur le graphe de la Figure 35. Mais on peut remarquer que tant que la capacité de l'électrode de silicium demeure supérieure à 1500 mAh.g⁻¹, le gain en énergie volumique est supérieur à 20 %. Augmenter davantage la capacité de l'électrode négative a finalement peu d'effet sur l'énergie totale de la cellule.

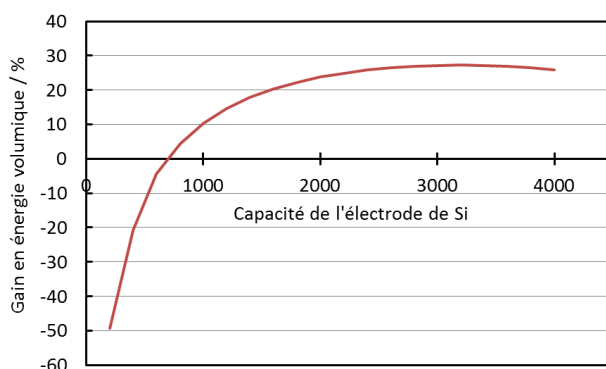


Figure 35 : Augmentation de la densité d'énergie volumique de la cellule lors du remplacement de l'électrode de graphite par une électrode composite de silicium, en fonction de la capacité « utile » de l'électrode de silicium

I.4 Synthèse des nanofils de silicium

Après cet état de l'art sur les électrodes de silicium et avant de passer aux travaux abordés lors de cette thèse, une étude bibliographique des méthodes de synthèse du matériau utilisé, à savoir les nanofils de silicium, est présentée dans cette partie. Il ne s'agit pas ici de présenter un état de l'art exhaustif sur ce matériau mais de donner un aperçu des différentes méthodes de synthèse possibles.

Les premiers nanofils de silicium ont été reportés il y a plus de cinquante ans par Treuting et Arnold¹⁵⁸, puis quelques années plus tard par les travaux de Wagner et Ellis¹⁵⁹ avec la description du mécanisme de croissance VLS (vapor-liquid-solid) qui sera présenté plus en détail par la suite. Aujourd'hui le nombre de travaux consacrés à ce matériau a explosé, notamment depuis le milieu des années 1990 et les avancées dans le domaine de la microélectronique qui ont renforcé l'intérêt pour le silicium¹⁶⁰. Il existe de nombreuses méthodes d'élaboration des nanofils de silicium qui peuvent être divisées en deux catégories : l'approche top-down qui consiste à sélectivement graver une couche pleine de silicium pour former des nanofils, et l'approche bottom-up qui consiste à synthétiser directement les nanofils sur un substrat en déposant progressivement le matériau.

I.4.1 Approche top-down

Cette méthode consiste à déposer sur un substrat de silicium un masque de lithographie et à graver le silicium non protégé par ce masque pour ainsi modeler le matériau et obtenir la nanostructuration. L'attaque du silicium peut se faire soit par un traitement plasma, aussi appelé RIE (Reactive Ion Etching)¹⁶¹, soit par gravure chimique avec assistance métallique (ou MaCE pour metal assisted wet chemical etching)¹⁶². Le principe, illustré sur le schéma de la Figure 36a)⁷⁶ ci-dessous, est alors d'utiliser une solution contenant de l'acide fluorhydrique HF, connu pour graver l'oxyde SiO₂, et du AgNO₃. Les ions Ag⁺ de cette solution vont alors réagir avec le silicium selon une réaction d'oxydo-réduction pour former des clusters métalliques de Ag pendant qu'une oxydation locale du silicium en SiO₂ se produit sous ce cluster d'Ag. Ce SiO₂ est alors immédiatement dissout par le HF présent dans la solution, ce qui remet à nu une petite portion de silicium sous la particule d'argent. Ce silicium est à son tour oxydé en SiO₂ grâce à la solution d'argent puis dissous par le HF. On assiste ainsi progressivement à une gravure du silicium sous la particule d'argent qui s'est ainsi formée, ce qui mène à la formation de nanofils de silicium. Une image MEB de la tranche d'un échantillon de nanofils de silicium ainsi synthétisé est illustrée sur la Figure 36b).

¹⁵⁸ Treuting, R. G., Arnold, S. M., Orientation habits of metal whiskers, *Acta Met.* **5**, 598 (1957).

¹⁵⁹ Wagner, R. S., Ellis, W. C., Vapor-liquid-solid mechanism of single crystal growth. *Appl. Phys. Lett.* **4**, 89 (1964).

¹⁶⁰ Schmidt, V., Wittemann, J. V., Senz, S. & Gösele, U. Silicon nanowires: A review on aspects of their growth and their electrical properties. *Adv. Mater.* **21**, 2681–2702 (2009).

¹⁶¹ Hsu, C.-M., Connor, S. T., Tang, M. X. & Cui, Y. Wafer-scale silicon nanopillars and nanocones by Langmuir–Blodgett assembly and etching. *Appl. Phys. Lett.* **93**, 133109 (2008).

¹⁶² Peng, K.-Q., Yan, Y.-J., Gao S.-P. & Zhu, J., Synthesis of Large-Area Silicon Nanowire Arrays via Self-Assembling Nanoelectrochemistry. *Adv. Mater.*, **14**, 1164–1167 (2002).

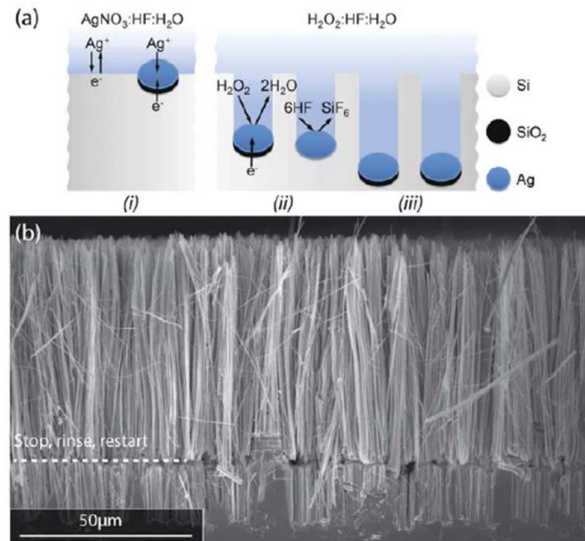


Figure 36 : schéma de principe de la gravure chimique du silicium assistée par Ag et image MEB de la tranche d'un échantillon de nanofils de silicium ainsi synthétisés⁷⁶

Un des principaux avantages de cette technique est qu'il est possible d'utiliser un substrat de silicium dopé et d'obtenir ainsi très facilement des nanofils de silicium dopés. De même, le choix de l'orientation cristallographique du substrat de départ permet d'obtenir la direction cristallographique recherchée pour les nanofils. En revanche, l'étape de lithographie et l'utilisation de wafers de silicium cristallins entraînent un coût élevé du procédé. Il faut noter que l'utilisation de l'acide fluorhydrique HF, extrêmement corrosif, et la nécessité de pureté du milieu sont des contraintes importantes dans l'hypothèse du passage à une grande échelle de production¹⁶³.

I.4.2 Approche bottom-up

I.4.2.1 Dépôt chimique en phase gaz (CVD)

L'approche la plus populaire et la plus utilisée pour la synthèse des nanofils de silicium est la synthèse par dépôt chimique en phase gaz (ou CVD pour chemical vapor deposition). Pour cette méthode, la source de silicium utilisée est un gaz, en général du silane SiH_4 ou du tetrachlorure de silicium SiCl_4 ¹⁶⁰. Ce gaz est ensuite transporté jusqu'au substrat qui est positionné dans un four dans lequel la température et la pression peuvent être contrôlées. Sous certaines conditions, le gaz peut alors être dissocié sur la surface de l'échantillon et entraîner ainsi la formation d'un dépôt de silicium. La dissociation du gaz peut se produire sous l'effet de la température mais elle peut également être assistée grâce à l'utilisation d'un plasma (plasma enhanced – CVD) ou d'un filament chaud (hot-filament – CVD)¹⁶⁴. Un filament de tungstène est alors disposé au niveau de l'entrée de gaz et une forte puissance électrique lui est imposée, ce qui entraîne son chauffage à très haute température et aide à la dissociation du gaz.

Dans ce type de réacteur la synthèse de nanofils de silicium est possible grâce à l'utilisation de particules de catalyseur à la surface de l'échantillon. Selon le type de catalyseur utilisé, deux types de mécanismes sont possibles : le mécanisme de croissance VLS (vapor-liquid-solid) décrit pour la

¹⁶³ Martineau, F., Elaboration de nanofils et de nanotubes de silicium par électrodéposition en liquide ionique et propriétés d'émission associées. *Thèse de l'Université de Reims Champagne-Ardenne* (2011).

¹⁶⁴ Matsumura, H. Study On Catalytic Chemical Vapor Deposition Method to Prepare Hydrogenated Amorphous Silicon. *J. Appl. Phys.* 65, 4396 (1989).

première fois par Wagner et Ellis¹⁵⁹, qui est le plus courant, et le mécanisme VSS (vapor-solid-solid)¹⁶⁵ qui a par exemple été observé pour un catalyseur en cuivre. C'est l'état du catalyseur (solide ou liquide) pendant la synthèse qui différencie les mécanismes VLS et VSS mais ces derniers restent très proches. L'exemple du mécanisme VLS avec un catalyseur en or est détaillé ci-dessous et illustré sur la Figure 37.

Dans ce mécanisme VLS, le catalyseur (ici l'or) est débord déposé sous forme de petites gouttelettes à la surface du substrat. Le silane introduit dans le réacteur CVD vient alors s'adsorber puis se dissocier sur la surface des gouttes d'or. Le silicium peut ensuite diffuser dans le cœur de la goutte pour former un alliage liquide eutectique Au-Si. La présence de ce point eutectique dans le diagramme de phase Si-catalyseur et l'utilisation d'une température de travail supérieure à la température de l'eutectique sont importants pour que le mécanisme VLS soit observé. Dans le cas d'un catalyseur en or, la synthèse doit donc être effectuée à une température supérieure à 363 °C. Comme le silane est amené en continu au niveau de la surface du catalyseur, le taux de silicium dans la goutte augmente, jusqu'à atteindre la saturation et la nucléation puis la croissance du silicium cristallin en bas de la goutte.

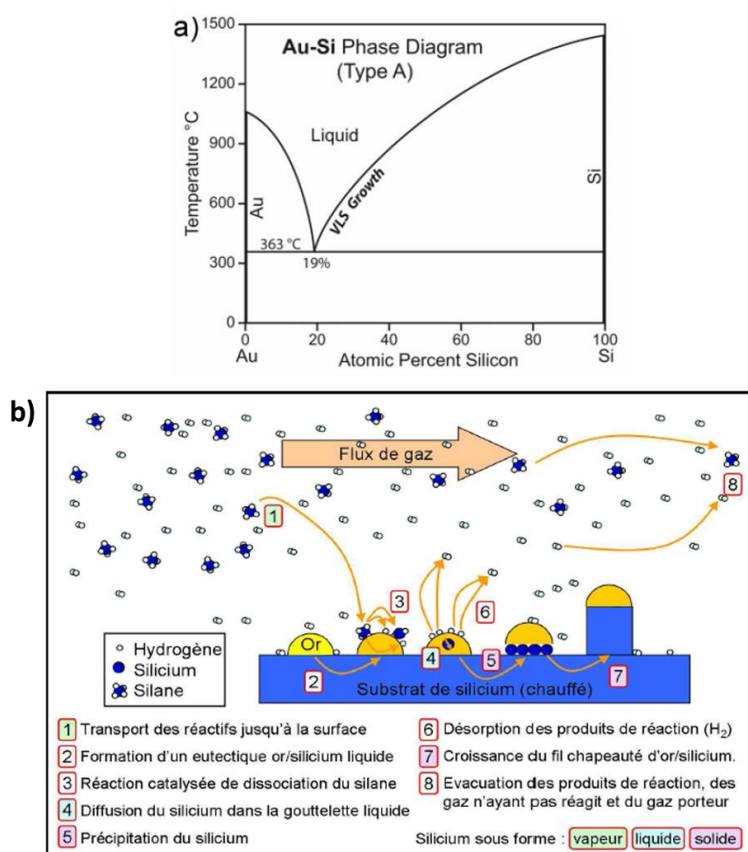


Figure 37 : Diagramme de phase Au-Si¹⁶⁶ et principe de croissance des nanofils de silicium selon le mécanisme VLS¹⁶⁷

¹⁶⁵ Arbiol, J., Kalache, B., Roca i Cabarrocas, P., Morante, J.R. & Fontcuberta i Morral, A., Influence of Cu as a catalyst on the properties of silicon nanowires synthesized by the vapour-solid-solid mechanism. *Nanotechnology*. **18**, 305606-305613 (2007).

¹⁶⁶ Okamoto, H. and Massalski, T. B. The Au-Si (Gold-Silicon) System. *Bulletin of Alloy Phase Diagram*. **4**, 190-198 (1983).

¹⁶⁷ David, T., Croissance guidée et caractérisations de nanofils de silicium latéralement organisés dans une matrice d'alumine nanoporeuse. *Thèse de l'Université Joseph-Fourier - Grenoble I* (2008).

Les nanofils ainsi synthétisés sont en général monocristallins et une grande variété de diamètres peut être obtenue, de quelques nanomètres à plusieurs microns, en fonction des conditions de croissance et de la nature du catalyseur utilisé. Trois directions cristallographiques peuvent être obtenues : $\langle 111 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ et $\langle 112 \rangle$. C'est la direction $\langle 110 \rangle$ qui est favorisée dans le cas des nanofils de diamètre inférieur à 20 nm et la direction $\langle 111 \rangle$ dans le cas des nanofils de diamètre supérieur à 50 nm¹⁶⁸.

Concernant le dépôt des gouttes de catalyseur, il peut être effectué de différentes façons. La première approche consiste à utiliser le principe du démouillage. On dépose alors un film mince de catalyseur qui, sous l'effet de la température, va devenir liquide et démouiller pour former des petites gouttelettes à la surface de l'échantillon. Cependant, cette technique peut mener à une grande hétérogénéité de la taille des gouttes. Pour que ces dernières soient de taille plus homogène, la technique d'implantation ionique suivie d'un recuit peut être utilisée¹⁶⁹, ou encore la technique de lithographie qui permet un contrôle encore plus fin. Enfin, une solution de colloïdes d'or peut être utilisée, ce qui permet d'obtenir des nanofils de très faible diamètre (jusqu'à 2 nm)¹⁷⁰.

I.4.2.2 Evaporation du monoxyde de silicium (SiO)

La synthèse de nanofils de silicium par évaporation de SiO¹⁷¹ est une technique simple et peu coûteuse¹⁶⁰ qui consiste à chauffer un tube en quartz en créant un gradient de température, entre environ 900 et 1350°C. Le SiO est évaporé à l'extrémité chaude du tube et transporté jusqu'au substrat placé dans la partie plus froide. Il va alors se dissocier pour former les nanofils de silicium, qui seront recouverts d'une couche de SiO₂. En poursuivant la croissance pendant plusieurs heures il est possible avec cette méthode d'obtenir des nanofils cristallins d'une longueur de l'ordre du millimètre, avec des diamètres compris entre 5 et 100 nm, couverts par une coquille amorphe de SiO₂ de quelques dizaines de nanomètres¹⁷².

Il s'agit, avec la CVD de l'une des méthodes les plus utilisées pour la synthèse de nanofils de silicium.

I.4.2.3 Epitaxie par jet moléculaire (MBE)

Dans le procédé d'épitaxie par jet moléculaire (MBE), du silicium pur est évaporé pour former les nanofils de silicium^{173,174}. Ce sont des atomes purs de silicium qui diffusent jusqu'au substrat, ce qui nécessite l'utilisation d'une enceinte ultra-vide (avec une pression inférieure à 10⁻¹⁰ mbar). Les nanofils synthétisés avec cette méthode sont principalement orientés dans la direction cristallographique $\langle 111 \rangle$. L'avantage de cette méthode est que le flux de silicium peut être contrôlé de façon précise et qu'il est facile de former des nanofils de silicium dopés, en évaporant simultanément des dopants tels que B ou Sb.

¹⁶⁸ Wu, Y., Cui, Y., Huynh, L., Barrelet, C.J., Bell, D.C., Lieber, C.M., Controlled growth and structures of molecular-scale silicon nanowires, *Nanoletters*, 4, 433-436 (2004)

¹⁶⁹ Christiansen, S., Schneider, R., Scholz, R., Gösele, U., Stelzner, Th., Andrä, G., Wendler, E., Wesch, W., Vapor-liquid-solid growth of silicon nanowires by chemical vapor deposition on implanted templates, *J. of Appl. Phys.*, **100**, 1-5 (2006)

¹⁷⁰ Gentile, P., David, T., Dhalluin, F., Buttard, D., Pauc, N., Den Hertog, M., Ferret, P., Baron, T. The growth of small diameter silicon nanowires to nanotrees, *Nanotechnology*, **19**, 125608 (2008).

¹⁷¹ Pan, Z. W., Dai, Z. R., Xu, L., Lee, S. T. & Wang, Z. L. Temperature-controlled growth of silicon-based nanostructures by thermal evaporation of SiO powders. *J. Phys. Chem. B*, 105, 2507-2514 (2001).

¹⁷² Shi, Y., Hu, Q., Araki, H., Suzuki, H., Gao, H., Yang, W., Noda, T. Long Si nanowires with millimeter-scale length by modified thermal evaporation from Si powder. *Appl. Phys. A*, 80, 1733-1736 (2005).

¹⁷³ Schubert, L., et al. Silicon nanowhiskers grown on $\langle 111 \rangle$ Si substrates by molecular-beam epitaxy. *Appl. Phys. Lett.* 84, 4968-4970 (2004).

¹⁷⁴ Werner, P., Zakharov, N. D., Gerth, G., Schubert, L. & Gösele, U. On the formation of Si nanowires by molecular beam epitaxy. **97**, (2006).

I.4.2.4 Ablation laser

Les nanofils de silicium peuvent encore être synthétisés par ablation laser^{175,176}. Dans ce cas, la cible est attaquée par un laser Nd:YAG à haute température et les nanofils sont synthétisés grâce au catalyseur, au sein du gaz. Il n'est donc pas nécessaire d'avoir un substrat. Un autre avantage de cette technique est qu'en modifiant la nature de la cible il est possible de varier la composition des nanofils.

I.4.2.5 Dépôt en milieu liquide

On peut enfin citer les techniques de synthèse de nanofils en milieu liquide, en opposition avec les autres techniques bottom-up qui utilisent des gaz. Ces techniques sont particulièrement intéressantes dans la perspective éventuelle d'une production à plus grande échelle. Le premier type de procédé en milieu liquide¹⁷⁷ est basé sur l'utilisation d'un précurseur de diphenylsilane, $\text{SiH}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ en solution dans l'hexane. Le milieu est alors soumis à des conditions de hautes température et pression dans lesquelles le fluide devient supercritique et l'alliage eutectique Au-Si peut se former, menant ainsi à la croissance des nanofils de silicium par mécanisme VLS. Le deuxième type de procédé en milieu liquide est l'électrodépôt. Mallet *et al.* ont par exemple obtenu des nanofils de silicium amorphe en utilisant une solution électrolytique contenant du SiCl_4 dissous dans un liquide ionique (1-butyl-1-méthylpyrrolidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide). La formation des nanofils se fait par un électrodépôt de silicium à l'intérieur d'une membrane de polycarbonate poreuse avec des pores dont le diamètre va de 15 à 400 nm. C'est le diamètre de ces pores qui détermine le diamètre des nanofils synthétisé. L'avantage de cette méthode est qu'elle peut être effectuée à température ambiante. Ces nanofils sont amorphes, ce qui n'est pas forcément un inconvénient dans le cas des électrodes de batterie (sauf pour la conductivité électronique) mais peut poser problème pour certaines applications. Une cristallisation est cependant possible par traitement thermique.

¹⁷⁵ Morales, A.M., & Lieber, C.M., A laser ablation method for the synthesis of crystalline semiconductor nanowire. *Science*, 279, 208-211 (1998).

¹⁷⁶ Zhang, Y. F., Tang, Y.H., Wang, N., Yu, D.P., Lee, C.S., Bello, I. & Lee, S.T. Silicon nanowires prepared by laser ablation at high temperature. *Appl. Phys. Lett.* 72, 1835-1837 (1998).

¹⁷⁷ Holmes, J.D., Johnston, K. P., Doty R. C. & Korgel, B. A., Control of thickness and orientation of solution-grown silicon nanowires *Science*, 287, 1471-1473 (2000).

1.5 Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons présenté le fonctionnement des accumulateurs lithium-ion et ses différents constituants. Nous avons vu que les électrodes de silicium constituent une solution d'avenir pour augmenter la densité d'énergie de ces accumulateurs et augmenter l'autonomie de nos appareils et véhicules électriques. Cependant, de nombreux problèmes persistent pour assurer à ce type d'électrode une durée de vie satisfaisante et permettre leur commercialisation.

Les mécanismes de dégradation des électrodes de silicium sont principalement liés aux importantes variations de volume qu'il subit au cours du cyclage et interviennent aussi bien au niveau des particules de matériau (pulvérisation) qu'au niveau de l'électrode elle-même (décohésion de l'électrode, instabilité de la SEI). D'énormes progrès ont été obtenus ces dernières années grâce à l'apparition de structures nanométriques et poreuses qui permettent d'accommoder plus facilement le gonflement du silicium et grâce à l'introduction d'additifs dans l'électrolyte pour stabiliser la SEI.

Les progrès qui restent à faire à ce jour concernent l'amélioration du rendement coulombique qui malgré des améliorations significatives demeure insuffisant pour une application en cellule complète Li-ion, et l'augmentation des grammages de silicium déposés sur l'électrode. Malgré ces défis importants, la voie des électrodes à base de silicium reste prometteuse. Plusieurs start-up sont d'ailleurs apparues ces dernières années pour développer ce type d'électrodes, parmi lesquelles on peut citer la britannique Nexeon ou encore l'américaine Amprius.

CHAPITRE 2

Techniques expérimentales

II Techniques expérimentales

Dans ce chapitre, nous allons décrire les principales techniques de synthèse et de caractérisation utilisées tout au long de cette thèse. Elles sont divisées en trois parties.

La première partie (II.1) sera consacrée à la description des méthodes utilisées pour la synthèse des électrodes de nanofils de silicium, ainsi qu'à la description des électrodes préparées. Dans la deuxième partie (II.2), les méthodes de caractérisation électrochimique utilisées tout au long de cette thèse seront présentées. Enfin, la troisième et dernière partie (II.3) sera consacrée aux techniques de caractérisation utilisées pour analyser les électrodes avant et après cyclage.

II.1 Synthèse des nanofils de silicium

Les principales techniques de synthèse possibles pour les nanofils de silicium ont été présentées dans le chapitre 1. Dans cette thèse, nous avons utilisé une technique de type bottom-up pour synthétiser les nanofils directement sur notre collecteur de courant en inox, selon le mécanisme VLS. Le catalyseur utilisé est l'or qui est déposé sous forme de film mince par évaporation par canon à électrons. La méthode utilisée pour le dépôt du silicium est le dépôt chimique en phase vapeur (CVD). Dans notre cas, la décomposition des gaz dans le réacteur CVD est assistée grâce à l'utilisation d'un filament chaud de tungstène. Les électrodes de nanofils de silicium ainsi obtenues seront ensuite présentées.

II.1.1 Evaporation par canon à électrons

Pour déposer les gouttelettes de catalyseur d'or, nécessaires à la synthèse des nanofils de silicium selon le mécanisme VLS, nous avons utilisé la méthode du démouillage. Un film mince d'or est donc déposé par évaporation e-beam. Pour ce type de dépôt, le substrat est introduit dans une enceinte sous vide ($\sim 10^{-8}$ mbar). En raison de l'utilisation de ces basses pressions, il est nécessaire d'avoir pris soin de bien nettoyer les substrats en inox avec de l'acétone et de travailler dans un environnement propre. Le bâti utilisé pour ces dépôts est situé dans une salle blanche pour éviter la présence de poussières dans le réacteur.

Dans l'enceinte du réacteur, une cible d'or est ensuite bombardée avec un faisceau d'électrons émis par un filament de tungstène traversé par un courant. Le métal est alors évaporé et vient se déposer sur la surface du substrat. Le contrôle de l'épaisseur du dépôt peut être effectué automatiquement et pendant le procédé grâce à l'utilisation d'une microbalance à quartz.

II.1.2 Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)

La croissance des nanofils de silicium est effectuée grâce à un procédé CVD à filament chaud, selon le mécanisme VLS¹ dont le principe, déjà évoqué dans le chapitre 1, est rappelé sur le schéma de la Figure 37. Les étapes sont les suivantes :

¹ Wagner, R. S., Ellis, W. C., Vapor-liquid-solid mechanism of single crystal growth. *Appl. Phys. Lett.* **4**, 89 (1964).

La première étape est le démouillage du film d'or et la formation de gouttelettes à la surface du substrat. Ce démouillage se produit sous l'effet de la température, lorsque le substrat est introduit dans le cœur du réacteur CVD dont la température est dans notre cas fixée à 540 °C.

Après 2 minutes de mise en température de l'échantillon, le silane est introduit dans le réacteur. Ce gaz est utilisé en mélange avec un gaz porteur qui est du dihydrogène H_2 . Les débits des gaz sont de 20 sccm ($cm^3 \cdot min^{-1}$) pour le silane et 100 sccm pour le dihydrogène. La pression dans le réacteur est ajustée à 7,5 mbar. Le silane s'adsorbe à la surface des gouttes de catalyseur et se dissocie pour former du silicium atomique qui diffuse au sein de la goutte, formant ainsi un alliage liquide Au-Si.

L'augmentation du taux de silicium dans l'alliage Au-Si mène à la nucléation du silicium sous la goutte. L'apport continu de silane fait qu'on assiste ainsi à la croissance du nanofil de silicium, avec une particule de catalyseur à son extrémité. La longueur du nanofils dépend du temps de croissance.

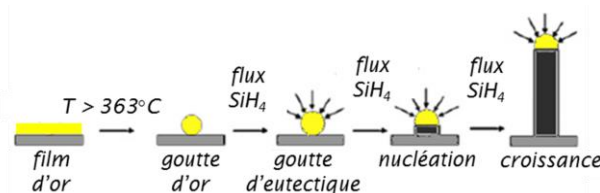


Figure 38 : Schéma de la croissance des nanofils de silicium par le mécanisme VLS dans le réacteur CVD.

L'effet catalytique de l'adsorption du silane dans la goutte liquide est très marqué. Cependant, du silicium amorphe peut également être déposé sur le substrat d'inox encore accessible entre les nanofils de silicium, ou encore sur les parois des nanofils synthétisés². Pour remédier à la formation de cette couche amorphe sur le collecteur de courant, un filament chaud est disposé au niveau de l'arrivée du H_2 , comme illustré sur le schéma du réacteur CVD présenté sur la Figure 39. Ce filament chaud permet de décomposer le gaz en hydrogènes radicaux qui vont graver le silicium amorphe².

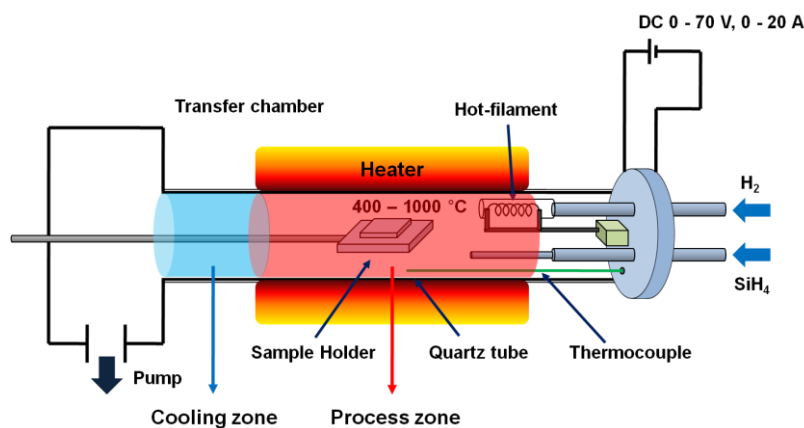


Figure 39 : Schéma du réacteur CVD à filament chaud utilisé pour la croissance des électrodes de nanofils de silicium³.

² Pribat, D., Cojocaru, C.S., Gowtham, M., Marquardt, B., Wade, T. et al.. Organisation of carbon nanotubes and semiconductor nanowires using lateral alumina templates. *Comptes Rendus Physique, Elsevier*, **10**, 320-329 (2009).

³ Kim, K.H., The synthesis, the collective organization and the application of carbon nanotubes and silicon nanowires by using porous anodic alumina templates, *Thèse de l'école Polytechnique* (2012).

II.1.3 Electrodes synthétisées

Les électrodes synthétisées grâce à ce procédé CVD se trouvent sous la forme de nanofils enchevêtrés, d'une longueur d'environ 50 μm pour un temps de croissance de 30 minutes. Ces nanofils représentent une masse de silicium d'environ $0,25 \text{ mg.cm}^{-2}$ pour ces conditions de synthèse. Une image MEB de la tranche de l'électrode est présentée sur la Figure 40. Il s'agit d'échantillons obtenus à partir d'un film mince d'or d'une épaisseur de 3 nm. Deux zones observées avec un grossissement plus important sont mises en évidence. Sur la première, qui est située à proximité de la surface de l'électrode, et donc vers l'extrémité des nanofils, on peut voir que les nanofils sont fins et qu'ils ont une surface bien lisse. Sur la deuxième zone, située à proximité du collecteur de courant et donc à la base des nanofils, les nanofils semblent un peu plus épais et certains présentent une surface rugueuse qui laisse supposer la présence de silicium amorphe en surface.

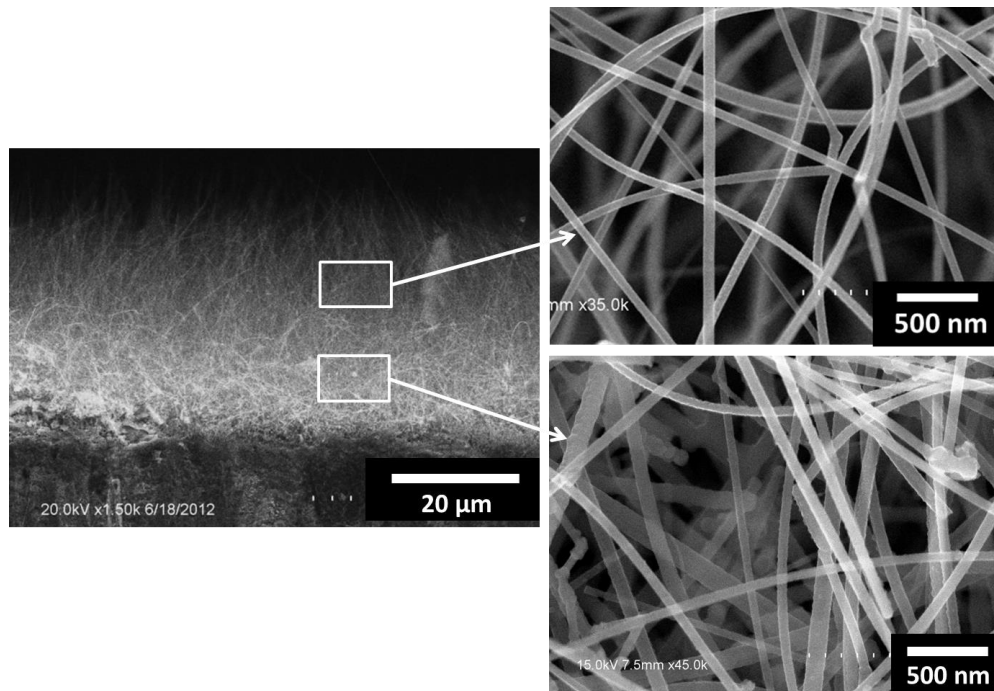


Figure 40 : Image MEB de la tranche d'une électrode de nanofils de silicium synthétisés à partir d'une épaisseur de catalyseur de 3 nm (à gauche). Les deux images présentées sur la droite sont des agrandissements des nanofils observés à proximité de la surface (en haut), et à proximité du collecteur de courant (en bas).

Afin de caractériser plus finement la structure des nanofils synthétisés, ces derniers ont été observés par microscopie électronique en transmission. Deux types de morphologies sont observés, dont un exemple est donné sur la Figure 41. Une première catégorie de nanofils, dont le diamètre est généralement compris entre 50 et 60 nm, présente une structure parfaitement cristalline, comme le prouve le cliché de diffraction correspondant. Etant donné que la préparation de la grille d'observation nécessite de gratter la surface de l'électrode et donc de casser les nanofils, il est toujours difficile de dire si la portion de nanofil correspond à la base ou à l'extrémité. On peut cependant noter que sur la plupart des objets de cette première catégorie, la goutte de catalyseur d'or est bien visible sur l'une des extrémités. Il s'agit donc vraisemblablement de l'extrémité des nanofils. La deuxième catégorie de nanofils observés par MET présente un cœur cristallin et une coquille amorphe. Le diamètre interne cristallin a aussi un diamètre moyen de 50 nm. La couche de silicium amorphe, quant à elle, varie de quelques nanomètres à 30 nm. La goutte de catalyseur n'est observée sur aucun des nanofils de cette

deuxième catégorie. Cependant, au vu des observations MEB effectuées précédemment et de l'absence systématique de la goutte d'or sur ces portions de nanofils recouverts d'amorphe, on peut raisonnablement supposer qu'il s'agit de portions plus proches de la base des nanofils. Un petit schéma descriptif de la morphologie des nanofils au cours de la croissance est proposé sur la Figure 41c) pour expliquer ces observations par MEB et MET. Les images MEB de la tranche de l'échantillon montrent qu'il n'y a pas de croute épaisse de silicium amorphe sur le collecteur de courant, comme c'est le cas pour une croissance sans filament. Les hydrogènes radicaux formés grâce au filament chaud permettent donc de graver une partie du silicium amorphe. Une petite couche reste cependant visible le long des nanofils, d'après les images MET. Elle n'est pas présente au niveau de l'extrémité des nanofils, qui est facilement reconnaissable grâce à la présence de la goutte de catalyseur mais son épaisseur est variable sur les autres portions de nanofils observées par MET. On peut alors supposer que son épaisseur augmente lorsque l'on se rapproche de la base des nanofils car ces portions sont restées plus longtemps exposées. De plus, on peut envisager que cette partie de l'électrode devient de moins en moins accessible aux hydrogènes radicaux lorsque la longueur des nanofils devient importante.

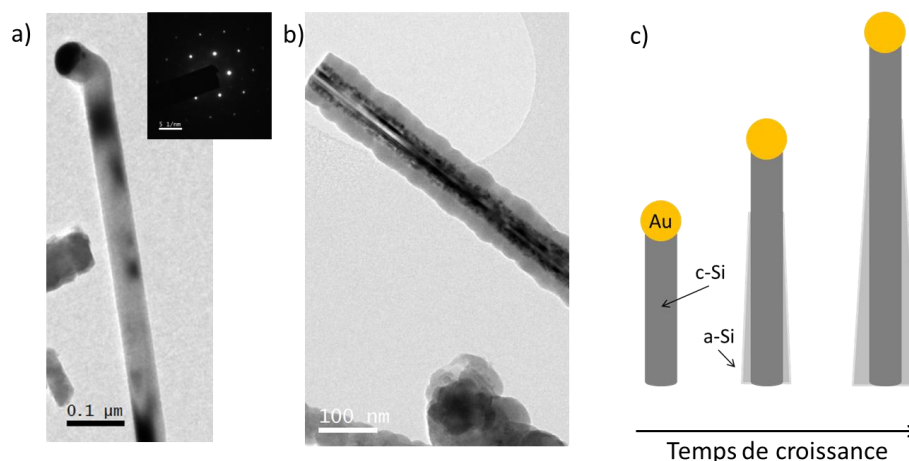


Figure 41 : (a,b) Images MET des nanofils de silicium, exemples des deux types de morphologies observées sur l'échantillon. (c) Schéma expliquant le dépôt progressif du silicium amorphe sur la base des nanofils cristallins

En modifiant l'épaisseur du film mince de catalyseur d'or, il est possible de modifier la distribution en diamètres des nanofils sur l'échantillon⁴. Des épaisseurs de catalyseur de 3 nm, 10 nm et 30 nm ont été utilisées dans cette thèse. Une image MEB de la surface de chacun de ces échantillons est présentée sur la Figure 42. On remarque, lorsque l'épaisseur de catalyseur augmente, la présence de nanofils de gros diamètres qui diminuent les performances électrochimiques de la batterie, comme cela a été montré par notre groupe⁴. La plupart des électrodes utilisées pour la suite de cette thèse ont donc été préparées à partir d'une épaisseur d'or de 3 nm.

⁴ Gohier, A., Laïk, B., Pereira-Ramos, J.-P., Cojocaru, C.S. & Tran-Van, P. Influence of the diameter distribution on the rate capability of silicon nanowires for lithium-ion batteries. *J. Power Sources* **203**, 135–139 (2013).

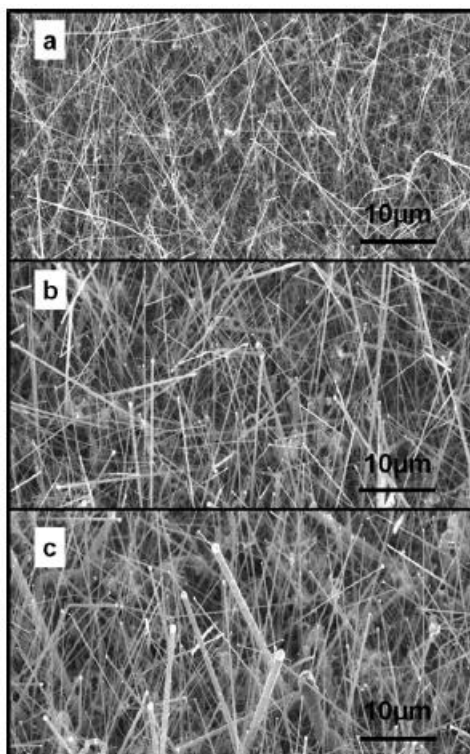


Figure 42 : Images MEB des nanofils de silicium préparés à partir d'une épaisseur de catalyseur d'or de (a) 3 nm, (b) 10 nm et (c) 30 nm.⁴

II.2 Caractérisations électrochimiques

II.2.1 Montage des cellules

La plupart des cyclages effectués pendant cette thèse ont été réalisés en pile bouton. Il s'agit d'un format adapté aux tests en laboratoire car il permet d'utiliser une faible quantité de matériau d'électrode tout en reproduisant assez bien l'environnement qu'aura une électrochimie dans un accumulateur commercial. De plus ils sont faciles à mettre en œuvre et la pression exercée sur les électrodes est reproductible.

L'empilement utilisé pour le montage est illustré sur le schéma de la Figure 43. Pour toutes les batteries montées, deux séparateurs sont empilés : un séparateur en polypropylène de type Celgard, communément employé dans les batteries Li-ion, et un séparateur en fibre de verre de type Whatman. Le premier est placé au contact de l'électrode de travail car il présente une surface bien lisse et qu'il ne risque pas de laisser des fibres sur l'électrode, ce qui est particulièrement intéressant si l'on veut pouvoir analyser l'électrode après le cyclage. Le second est un séparateur beaucoup plus épais et qui va pouvoir imprégner beaucoup d'électrolyte, afin que la quantité d'électrolyte ne soit pas un point limitant lors des cyclages longue durée. Les boutons sont fermés par sertissage. Un joint en plastique assure l'isolation électrique entre les deux pôles ainsi que l'étanchéité de la cellule.



Figure 43 : Schéma de l'empilement des différents constituants d'une pile bouton et photo d'une pile bouton après son sertissage.

Il est possible de démonter les piles boutons pour pouvoir analyser les électrodes après cyclage. Il faut toutefois prendre garde de ne pas créer un court-circuit. Pour les analyses RMN qui seront présentées dans le Chapitre 3, un grand nombre de cellules ont dû être démontées. Dans ce cas, un autre type de cellules ont été utilisées. Il s'agit de cellules de type SwagelokTM, également beaucoup utilisées pour des tests électrochimiques en laboratoire et qui sont fermées par vissage, ce qui permet de les démonter plus facilement.

II.2.2 Cyclage galvanostatique

Pour tester la stabilité du système électrochimique, les cellules subissent des cycles de charge/décharge successifs, en mode galvanostatique, c'est-à-dire à courant constant. On peut alors suivre l'évolution du potentiel et déterminer la capacité stockée et délivrée par l'accumulateur en fonction du nombre de cycles. Ce cyclage est effectué sur un potentiostat de la marque Bio-Logic.

Notre objet d'étude est une électrode négative de batterie Li-ion. Cependant, la plupart des tests présentés dans cette thèse ont été effectués face à une contre-électrode de lithium métallique qui a un potentiel stable à 0 V et qui permet de disposer d'une source quasi-infinie de lithium pour tester ainsi les limites de notre matériau. Dans cette « demi-cellule », l'électrode de nanofils de silicium n'est pas l'électrode de plus bas potentiel et joue donc le rôle d'électrode positive. Les termes de charge et décharge peuvent alors prêter à confusion. C'est la raison pour laquelle les termes de lithiation (insertion du lithium dans le silicium) et délithiation (extraction du lithium) seront préférés tout au long de cette thèse.

L'allure du premier et du deuxième cycle électrochimique pour les électrodes de nanofils de silicium synthétisées au laboratoire est présentée sur la Figure 44. Nous avons vu dans la littérature que la lithiation du silicium cristallin se faisait sur un plateau de potentiel à 0,1 V. Ici on distingue plutôt deux plateaux dès le premier cycle et la lithiation est amorcée à partir de 0,2 V. Ce phénomène a déjà été observé dans la littérature par différents groupes^{5,6} pour des électrodes de nanofils de silicium et est attribué à la présence de silicium amorphe sur la surface des nanofils, ce qui est en accord avec les conclusions tirées précédemment de l'étude des électrodes par microscopie électronique. Concernant le deuxième cycle, son allure est différente de celle du premier cycle, conformément aux observations faites dans la littérature⁷. Ceci est dû à la nature différente du silicium pour ces deux cycles, il est en effet cristallin au début du premier et devient amorphe à la suite de la lithiation et de la délithiation subies au premier cycle. On peut alors remarquer que le silicium amorphe déposé sur les nanofils dans le réacteur CVD et le silicium amorphe récupéré après le premier cycle ne mènent pas au même processus électrochimique donc ils possèdent probablement une structure différente.

⁵ Laïk, B., Ung, D., Caillard, A., Sorin Cojocaru, C., Pribat, D. & Pereira-Ramos, J.-P. An electrochemical and structural investigation of silicon nanowires as negative electrode for Li-ion batteries. *J. Solid State Electrochem.* **14**, 1835–1839 (2010).

⁶ Cui, L., Ruffo, R., Chan, C. K., Peng, H. & Cui, Y. Crystalline-Amorphous Core - Shell Silicon Nanowires for High Capacity and High Current Battery Electrodes. *Nano Lett.* **9**, 491–495 (2009).

⁷ Obrovac, M. N. & Krause, L. J. Reversible Cycling of Crystalline Silicon Powder. *J. Electrochem. Soc.* **154**, A103 (2007).

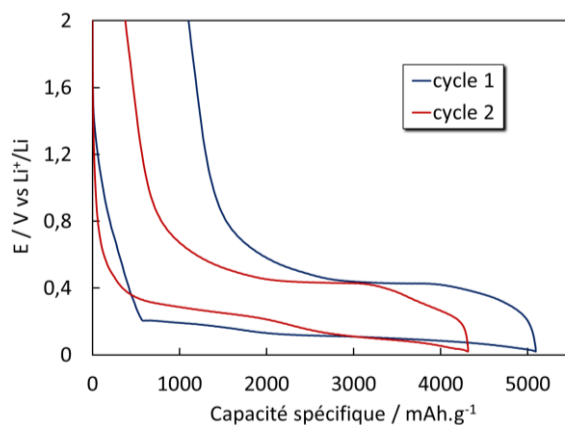


Figure 44 : Allure des deux premiers cycles électrochimiques d'une électrode de nanofils de silicium face à Li dans l'électrolyte EC/DEC/DMC + LiPF₆ 1M

L'électrolyte utilisé pour les premiers tests effectués au cours de cette thèse est un électrolyte commercial. Il s'agit d'un mélange ternaire de carbonate (EC/DEC/DMC) avec LiPF₆ à 1M (couramment appelé LP71). Afin de pouvoir varier plus facilement la composition de l'électrolyte, un autre électrolyte similaire a été préparé au laboratoire mais avec un mélange binaire de carbonate (EC/DMC + LiPF₆ 1M, électrolyte couramment appelé LP30).

Ces deux électrolytes ont été comparés sur des cyclages standards d'électrodes de nanofils de silicium, à 1C entre 20 mV et 2 V (cf. Figure 45) et ont montré des performances très similaires en terme de durée de vie. Le rendement coulombique est quant à lui légèrement amélioré avec l'électrolyte préparé au laboratoire, ainsi que la tenue à fort régime, ce qui permet d'atteindre une capacité supérieure à 3500 mAh.g⁻¹ au début du cyclage, y compris à 1C. Hormis les premiers tests de vieillissement à C/5 présentés dans le chapitre 4, c'est l'électrolyte préparé au laboratoire, qui a été utilisé avec ou sans additifs pour la quasi-totalité de cette thèse.

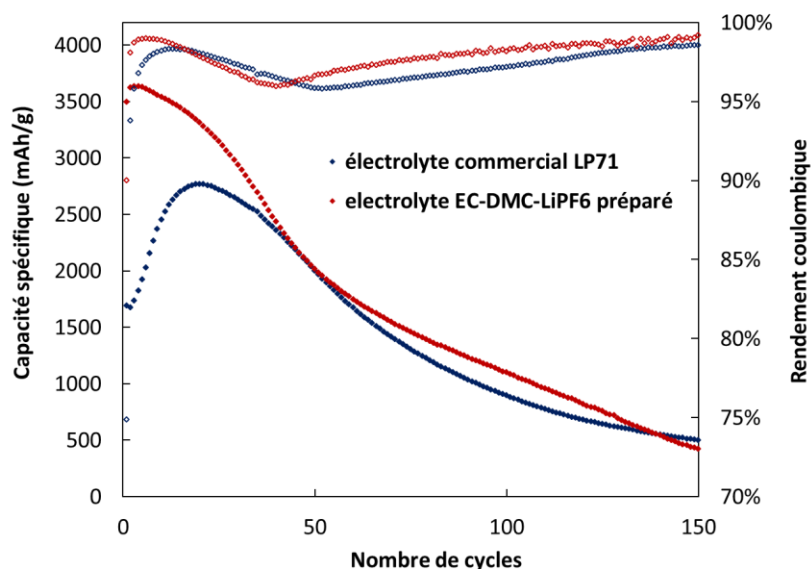


Figure 45 : Comparaison de l'électrolyte commercial et de l'électrolyte de type LP30 préparé au laboratoire. Cyclages de nanofils de silicium face à une contre électrode en lithium métallique, à 1C entre 20 mV et 2 V. Evolution de la capacité spécifique (marqueurs pleins) et du rendement coulombique (marqueurs vides) au cours du cyclage.

II.2.3 Test de puissance

Il faut savoir que la capacité récupérée dépend également du courant imposé. En effet, un fort courant permet de lithier ou délithier l'électrode plus rapidement. Cependant, le transport des ions Li^+ au sein de l'électrode et le transport des électrons jusqu'au collecteur de courant peuvent devenir limitants lorsque le courant devient trop élevé, ce qui se traduit par une capacité récupérée inférieure à la capacité théorique du matériau.

Un test de puissance peut être effectué, il consiste à relever la capacité de l'électrode à différents régimes de courant. Le courant est ici exprimé sous la forme C/n où n est le nombre d'heures requises pour la charge ou la décharge complète de la batterie. Ainsi, le régime 1C est le courant qu'il faut imposer pour insérer ou extraire 3,75 Li pour un Si en une heure, ce qui correspond à $3,58 \text{ A.g}^{-1}$. Deux méthodes sont possibles pour effectuer ce test de puissance. Ces deux méthodes ont été testées et comparées sur une même électrode de nanofils de silicium et dans le même électrolyte (électrolyte commercial LP71).

La première méthode consiste à commencer par imposer le courant le plus faible et à l'augmenter progressivement. Plusieurs cycles sont généralement effectués à chaque régime. Un exemple de ce type de test est présenté sur la Figure 46a). La capacité de l'électrode diminue logiquement lorsque le régime de courant augmente et chute jusqu'à environ 250 mAh.g^{-1} à 5C. Cependant, le retour à un courant plus faible de $C/20$ montre qu'il est possible de récupérer la capacité initiale donc l'électrode n'a pas été dégradée par l'utilisation des forts régimes. La deuxième méthode est effectuée sur un cycle électrochimique unique. Elle consiste à effectuer des lithiations successives jusqu'au même potentiel de 20 mV, avec un régime de courant décroissant, les différentes étapes étant séparées par une pause de 10 minutes. On considère alors que la capacité obtenue pour un régime donné est la somme de la capacité obtenue à cette étape et aux étapes précédentes. La même séquence de régime décroissant est ensuite effectuée lors de la délithiation, jusqu'à un potentiel de 2 V. Cette méthode présente deux avantages par rapport à la précédente. Tout d'abord, il est possible d'obtenir des résultats sur un seul cycle électrochimique, ce qui réduit considérablement le temps du test et permet de s'affranchir de l'effet du vieillissement de l'électrode. De plus, cela permet de différencier la lithiation et la délithiation. Les résultats sont présentés sur la Figure 46b) pour la lithiation et la délithiation. Ici encore on peut constater une diminution progressive de la capacité lorsque le courant augmente. On remarque cependant que la tenue aux forts courants est bien meilleure lors de la délithiation. Ceci peut en grande partie être expliqué par le fait que le potentiel de coupure pour la délithiation (2V) est assez éloigné de la fin du plateau de délithiation du silicium (cf. Figure 44). Une large polarisation peut donc être autorisée sans perte de capacité. Pour la lithiation, au contraire, le potentiel de coupure de 20 mV est très proche de la fin du plateau de lithiation du silicium et est donc atteint avant la lithiation complète de l'électrode lorsque la polarisation augmente.

En comparant les capacités lithiées à chaque régime pour les deux méthodes (cf. Figure 46c), on constate un léger écart entre les valeurs, notamment à fort régime où les valeurs obtenues avec la deuxième méthode sont inférieures. Ceci pourrait être dû au fait que pour la première méthode, ces forts régimes ne sont utilisés qu'après plusieurs dizaines de cycles qui ont probablement permis une mise en forme de l'électrode. Cependant, il faut noter que cet écart reste toujours inférieur à 200 mAh.g^{-1} et que la tendance générale reste la même.

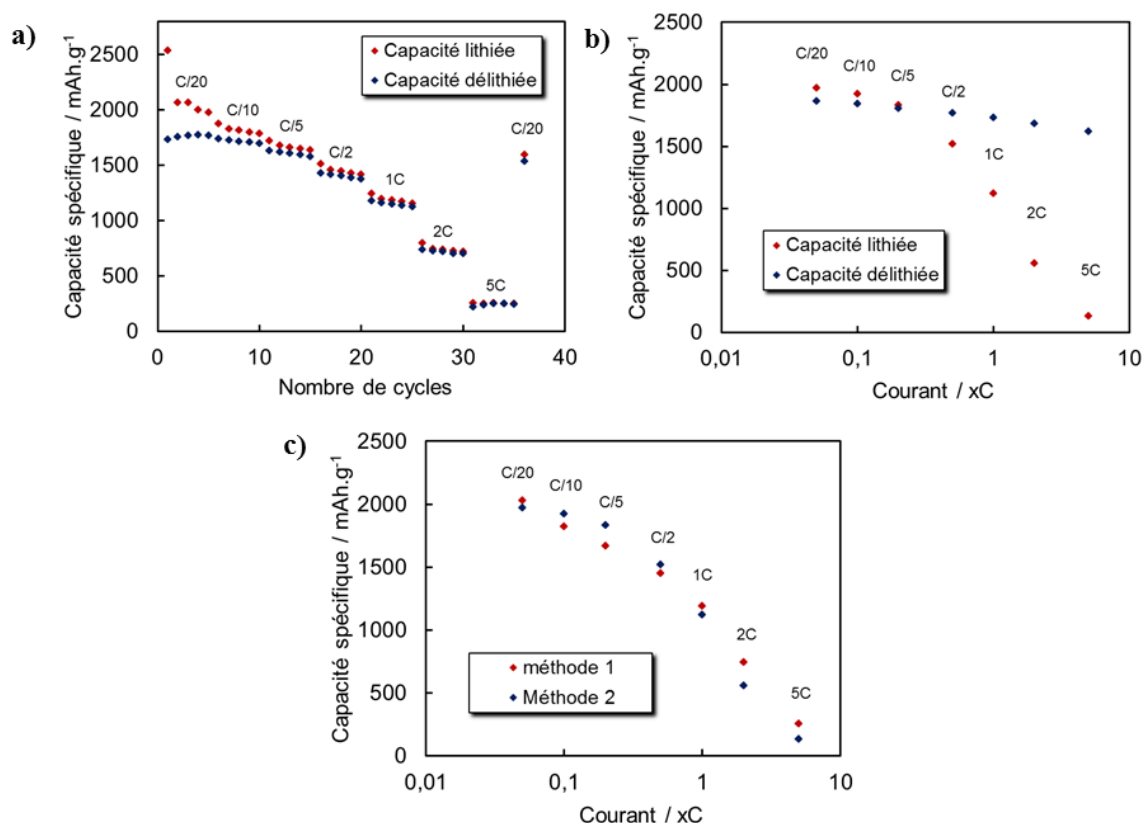


Figure 46 : (a) Test de puissance, méthode 1 : capacité spécifique lithiée et délithiée en fonction du nombre de cycles, pour des régimes de courant croissants. (b) Test de puissance, méthode 2 effectuée sur un seul cycle avec un courant décroissant : capacités cumulées à chaque régime, en lithiation et en délithiation. (c) Comparaison des capacités lithiées pour les deux méthodes.

II.3 Techniques d'analyse des électrodes après cyclage

Différentes analyses *ex-situ* ont été effectuées sur les électrodes cyclées, après démontage de la cellule. Dans tous les cas, les électrodes sont préalablement rincées avec quelques gouttes de DMC afin de retirer les éventuelles traces de sel d'électrolyte séché sur la surface. Les différents types d'analyses présentées ci-dessous sont la microscopie électronique, à balayage et en transmission, ainsi que la résonnance magnétique nucléaire (RMN).

II.3.1 Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage est une technique d'observation de la topographie des surfaces. Contrairement à la microscopie optique qui utilise les photons, c'est un faisceau d'électrons qui permet ici d'observer l'échantillon. Grâce à la plus faible longueur d'onde associée, les électrons permettent d'atteindre une bien meilleure résolution, de l'ordre de 3 à 10 nm⁸. La microscopie électronique repose sur l'utilisation des interactions électrons-matière qui sont illustrées sur la Figure 47.

⁸ Paqueton, H. & Ruste, J., Microscopie électronique à balayage - Principe et équipement. *Dossier Techniques de l'ingénieur*, p865 (2012).

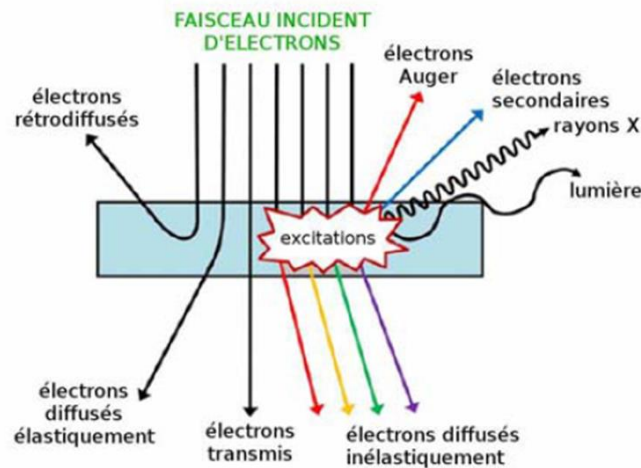


Figure 47 : schéma récapitulatif des interactions électrons-matière⁹

Dans le cas de la microscopie électronique à balayage (MEB), ce sont les électrons secondaires qui sont utilisés. Le principe est que la surface est balayée par un faisceau d'électrons très fin. Les électrons secondaires émis permettent alors de former une image point par point et d'obtenir ainsi une cartographie de la zone balayée. Des images MEB des électrodes de nanofils de silicium ont déjà été présentées sur la Figure 40.

II.3.2 Microscopie électronique en transmission

II.3.2.1 Principe¹⁰

Dans le cas de la microscopie électronique en transmission, ce sont cette fois-ci les électrons transmis et les électrons diffusés élastiquement, c'est-à-dire sans perte d'énergie, qui sont utilisés pour former l'image. Ce type de microscope permet d'atteindre des résolutions très faibles, jusqu'à des distances interatomiques, mais ces performances supposent des contraintes sur l'échantillon observé. En raison de la faible pénétrabilité des électrons, l'objet doit en effet être suffisamment mince pour que les électrons puissent être transmis. Ce point n'est pas trop limitant dans le cas de nos nanofils de silicium dont les plus gros diamètres ne dépassent pas quelques centaines de nanomètres. Une autre contrainte importante est que les fortes interactions entre les électrons et le matériau peuvent dans certains cas créer des dégâts d'irradiation. Un schéma en coupe d'un microscope électronique en transmission est présenté sur la Figure 48. Il comprend un canon à électron et un ensemble de lentilles et de diaphragmes dont les fonctions sont analogues à celles d'un microscope optique.

⁹ Keast, V.J., Application of EELS in materials science. *Mater. Charact.*, 73, 1-7 (2012).

¹⁰ Ghanbaja, J., Microscopie électronique à transmission et ses techniques d'analyses. *Faculté des Sciences, Nancy – Université* (2008).

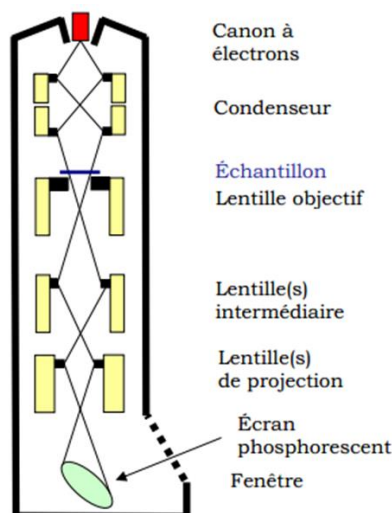


Figure 48 : Schéma en coupe d'un microscope électronique à transmission¹¹

Les interactions entre les électrons et le matériau sont à l'origine de différents contrastes dans les images formées. Le contraste de diffusion est observé pour les objets amorphes et dépend notamment du numéro atomique du matériau traversé et de son épaisseur. Le contraste de diffraction est observé pour les objets cristallins. Il peut être observé en champ clair où les parties qui diffusent peu, donc qui transmettent bien les électrons (les trous, les zones riches en élément léger les bords de cristaux ou les zones cristallines loin de toute position de Bragg), donnent une image claire. Il peut aussi être observé en champ sombre où ce sont cette fois-ci les parties qui diffusent beaucoup comme les zones cristallines en position de Bragg, qui apparaissent en clair. Enfin, le contraste de phase est observé pour une ouverture plus large du diaphragme objectif. Il résulte des interférences entre des faisceaux présentant un déphasage et est important pour les très forts grossissements et l'obtention d'images haute résolution.

Grâce à ces différents contrastes, le MET permet une analyse morphologique des objets minces. L'image reste cependant à deux dimensions. Nous verrons dans le paragraphe suivant qu'il est possible grâce à la tomographie électronique d'obtenir une reconstruction de l'objet en trois dimensions. Il faut également noter que les performances de la microscopie électronique en transmission ne se limitent pas à ces analyses morphologiques. Grâce à l'exploitation des électrons diffusés de façon inélastique, c'est-à-dire avec perte d'énergie, et à la spectroscopie de perte d'énergie des électrons, il est possible d'effectuer dans le MET des analyses chimiques localisées. Ces analyses chimiques seront présentées dans la partie II.3.2.3.

II.3.2.2 Analyse morphologique – la tomographie électronique¹²

La tomographie électronique est une technique qui permet d'effectuer une étude morphologique de l'objet dans les trois dimensions et de visualiser les différentes sections de cet objet^{13,14}. Elle consiste à enregistrer une série d'images en projection de cet objet en le faisant tourner

¹¹ Gohier, A., Cinétique de croissance de nanotubes de carbone mono-parois et multi-parois orientés par procédé plasma. *Thèse de l'Université de Nantes* (2007).

¹² Florea, I., Tomographie électronique de nano-objets. *Thèse de l'Université de Strasbourg* (2011).

¹³ Hoppe, W., Langer, R., Knesch, G., & Poppe, C. Protein crystal structure analysis with electron radiation. *Naturwissenschaften* **55**, 333–336 (1968).

autour d'un axe orthogonal à la direction du faisceau. Ces images sont ensuite alignées et un algorithme de reconstruction permet de calculer le volume de l'objet. Ce volume peut alors être visualisé et analysé. Ces différentes étapes sont détaillées ci-dessous et illustrées avec l'exemple d'un objet modèle analysé par l'équipe d'O. Ersen à l'IPCMS de Strasbourg.

Acquisition de la série de projection

La première étape consiste à effectuer l'acquisition de la série d'images MET à deux dimensions. Ceci peut a priori être effectué dans tout microscope électronique à transmission. L'utilisation d'un porte-objet spécifique permettant une rotation de l'objet sur une large plage angulaire est cependant nécessaire. Un plug-in spécifique du logiciel Digital Micrograph permet alors de piloter de manière semi-automatique la rotation de l'objet. Les paramètres à fixer sont (i) l'intensité du faisceau d'électrons, qui ne doit pas dégrader l'échantillon mais qui doit être suffisant pour obtenir une image de qualité et limiter le rapport signal/bruit lors de la reconstruction, (ii) le temps d'acquisition de chaque image, (iii) la plage angulaire balayée lors de la rotation, et (iv) l'incrément angulaire. Il reste possible pendant l'acquisition d'ajuster manuellement la position et la focalisation de l'objet si les ajustements automatiques ne sont pas jugés suffisants. A ce stade, une série d'images de l'objet à deux dimensions est donc obtenue. Le nombre d'images dépend évidemment de la plage et de l'incrément angulaires utilisés. Plus le nombre d'images enregistrées est important, plus les risques d'artefacts de reconstruction seront réduits.

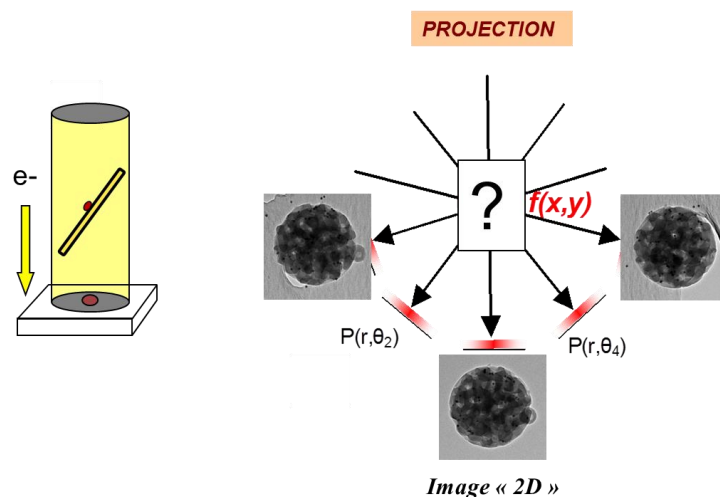


Figure 49 : schéma illustrant le principe d'acquisition de la série de projection pour un exemple d'objet modèle

Alignement des images

Ces images doivent ensuite être alignées en effectuant les opérations de rotation et de translation nécessaires, mais aussi éventuellement en modifiant le grandissement, notamment à cause des distorsions obtenues aux grands angles qui sont dues au fait que l'objet n'est pas perpendiculaire à la direction d'observation. La première étape de cet alignement consiste à utiliser la fonction de corrélation croisée¹⁵. Cette dernière fournit une mesure de la similarité entre deux images qui doit alors être amenée à son maximum. Cette fonction est ensuite répétée pour chaque binôme de deux images

¹⁴ Koster, A.J., Ziese, U., Verkleij, A.J., Janssen, A.H. & De Jong, K.P. Three-Dimensional Transmission Electron Microscopy: A Novel Imaging and Characterization Technique with Nanometer Scale Resolution for Materials Science, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 9368–9370 (2000).

¹⁵ Frank, J., McEwen, B.F., Alignment by Cross-Correlation. In *Electron tomography : three dimensional imaging with the transmission electron microscop*, Ed. Franck, J., Springer US, 205-213 (1992).

successives. Etant donné que les contrastes de l'échantillon peuvent changer lors de la rotation, cette méthode ne donne pas forcément des résultats optimaux. Un deuxième alignement plus précis peut s'avérer nécessaire et est permis grâce à l'utilisation de repères de contrastes marqué autour de l'objet. Ce sont en général des billes d'or déposées sur la membrane qui sont utilisées pour réaliser ce deuxième alignement.

Reconstruction du volume

Le principe mathématique qui permet, à partir de ces projections à deux dimensions, de reconstruire le volume en trois dimensions est la « transformée de Radon » qui permet de passer d'un espace (x, y, θ) , où θ est l'angle d'inclinaison correspondant à chaque projection, à un espace réel 3D de coordonnées (x, y, z) . La méthode dite de l'algorithme de rétroprojection qui est la plus utilisée utilise ce principe pour reconstruire le volume de l'objet. Pour compenser le fait que l'information est plus dense au centre qu'aux extrémités de l'échantillon, l'utilisation d'un filtre radial peut être ajoutée. On parle alors de la méthode de rétroprojection filtrée¹⁶. Le fait que les images ne soient pas enregistrées en continu peut entraîner l'apparition d'artefacts de reconstruction en étoile, dont l'importance peut être limitée en augmentant le nombre d'images mais aussi parfois en effectuant plusieurs itérations de l'algorithme de reconstruction.

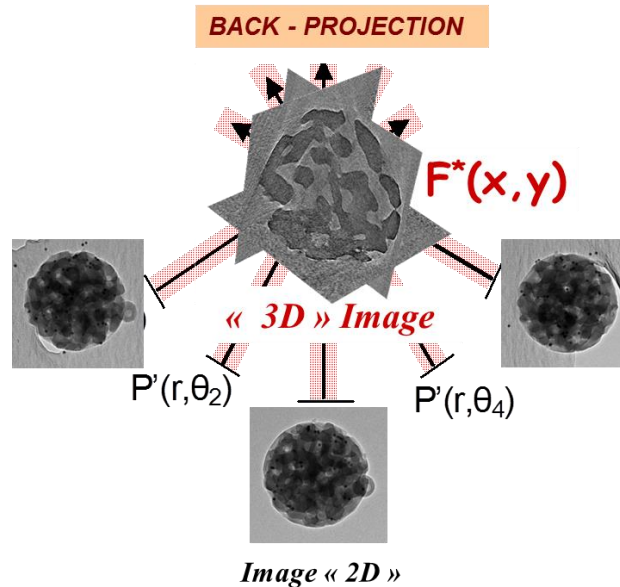


Figure 50 : schéma illustrant le principe de la rétroprojection sur un composé modèle

Visualisation de l'objet

Une fois le volume reconstruit, le volume peut être visualisé de différentes façons. Il est tout d'abord possible d'extraire des sections dans ce volume, dans toutes les directions et à différentes profondeurs dans l'échantillon. Une visualisation de la surface de l'objet en trois dimensions est également possible en utilisant la méthode de segmentation, qui est toutefois plus délicate à mettre en œuvre. Les différentes visualisations possibles de l'objet à l'issue de l'analyse tomographique sont résumées sur la Figure 51 pour l'objet modèle.

¹⁶ Zeng, G.L., Image reconstruction: a tutorial. *Computerized medical imaging and graphics* **25**, 97-103 (2001).

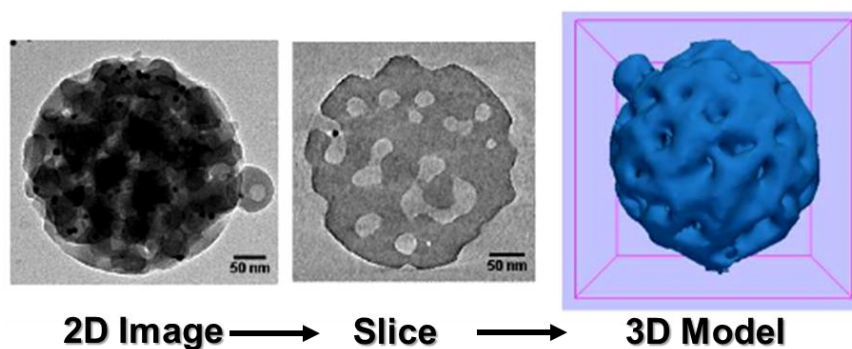


Figure 51 : Résumé des différents types de visualisation de l'objet après analyse tomographique : image 2D, section du volume et visualisation de la surface du volume

II.3.2.3 Analyse chimique – spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS)

Nous avons pour l'instant vu les analyses morphologiques qui pouvaient être faites avec le MET et qui sont basées sur les différences de contraste de l'échantillon. Il est également possible de faire des analyses chimiques grâce à la spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS).

Principe de la spectroscopie EELS

Dans la spectroscopie EELS, ce sont les électrons diffusés de manière inélastique (cf. Figure 47) qui sont analysés. Ces électrons sont ceux qui ont subi une perte d'énergie lors de l'interaction avec les électrons de valence et de cœur du matériau traversé. Cette perte d'énergie est caractéristique de la nature de l'atome ayant réagi donc la spectroscopie EELS permet de déterminer la composition chimique du matériau de façon localisée et quantitative.

L'exemple du spectre EELS d'un composé contenant du lithium et du silicium est représenté sur la Figure 52, avec les différentes zones d'intérêt. Le premier pic fin et intense à 0 eV indexé ZL (pour « zéro-loss ») correspond aux électrons qui ont été transmis sans diffusion et aux électrons diffusés de façon élastique et qui n'ont donc pas subi de perte d'énergie. Le pic zero-loss comprend également des électrons qui ont perdu une très faible énergie par excitation des phonons. La largeur du pic dépend de l'étendue de ces pertes faibles et de la résolution énergétique du détecteur. Les pertes inélastiques sont ensuite divisées en deux zones.

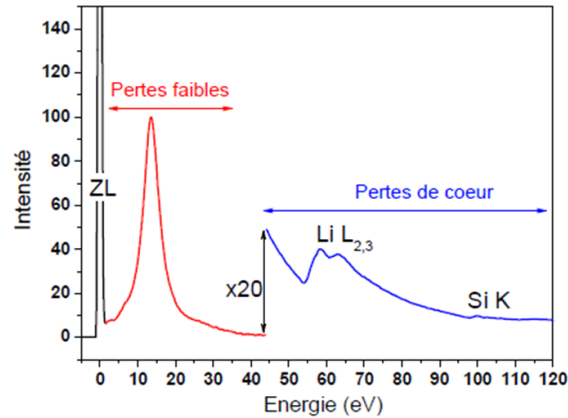


Figure 52 : Exemple d'un spectre EELS avec la mise en évidence des différentes zones d'intérêt : le pic de « zéro-loss », la zone des pertes faibles et la zone des pertes de cœur où les seuils du lithium et du silicium sont représentés à titre d'exemple¹⁷.

Zone des pertes faibles

La zone des pertes faibles s'étend de 0 à 50 eV et présente un ou plusieurs pics de forte intensité qui résultent de l'excitation des électrons libres ou de valence du matériau. Cette excitation est connue sous le nom de résonance plasmon.

Les plasmons de volume sont des oscillations collectives des électrons libres ou de valence du matériau. Leur énergie dépend de la fréquence de résonance angulaire de l'oscillation (ω_p) via la relation suivante¹⁸ :

$$E_p = \frac{h}{2\pi} \omega_p$$

Les plasmons de surface sont quant à eux générés par l'oscillation d'électrons en surface de l'échantillon ou à l'interface entre deux matériaux et possèdent une énergie légèrement inférieure à celle des plasmons de volume. Dans le cas idéal d'une interface entre un métal et le vide¹⁹, l'énergie plasmonique est divisée par un facteur $\sqrt{2}$.

Si l'échantillon est épais, l'électron qui le traverse peut exciter plusieurs plasmons, ce qui donne lieu à un pic de pertes multiples à une énergie $2 \times E_p$.

Zone des pertes de cœur

La zone des pertes de cœur s'étend au-delà de 50 eV et correspond à l'interaction avec les électrons de cœur du matériau qui entraîne l'apparition de seuils d'ionisation sur le spectre. Étant donné que les couches électroniques de chaque élément ont leur propre énergie, la perte d'énergie observée est caractéristique de l'élément chimique traversé. Les seuils de chaque élément sont désignés par une lettre (K, L, M) qui se réfère au niveau électronique à partir duquel l'électron a été éjecté. Il est également intéressant de noter que la forme du pic peut être modifiée si l'environnement chimique de l'élément ou son degré d'oxydation ont été modifiés.

¹⁷ Gauthier, M., Électrodes négatives à base de silicium pour accumulateurs au lithium : mécanisme réactionnel à l'échelle nanométrique et optimisation des performances, *Thèse de l'Université de Nantes et de l'Université de l'INRS de Montréal* (2013).

¹⁸ Ahn, C.C. Transmission Electron Energy Loss Spectrometry in Materials Science and the EELS atlas, Wiley-VCH, (2004).

¹⁹ Egerton, R.F. Electron Energy-Loss Spectroscopy in the Electron Microscope, *Plenum Press, New York, 3rd ed.*, (2011).

Grâce au couplage de la spectroscopie EELS avec le MET, il est ainsi possible de connaître de façon très localisée la composition chimique d'un échantillon. Il est également possible d'utiliser le mode imagerie filtrée (ou EFTEM) qui consiste à sélectionner uniquement les électrons ayant une certaine énergie, caractéristique d'un élément donné, pour former l'image et obtenir ainsi une cartographie de cet élément. Plus la concentration de l'élément est importante, et plus la zone correspondante apparaîtra de manière intense sur l'image. L'enregistrement de ces images filtrées nécessite l'utilisation d'une méthode particulière permettant de dissocier le fond continu. C'est généralement la méthode des trois fenêtres qui est utilisée¹⁹. Elle consiste à enregistrer trois images : une dans la zone d'énergie de l'élément recherché (« post-edge »), mais également deux images pour des énergies situées juste avant le seuil (« pre-edge 1 » et « pre-edge 2 ») qui vont permettre de dissocier le fond continu. Le mode EFTEM ne permet pas de quantifier directement la concentration absolue de l'élément mais elle permet de mettre en évidence des variations de composition chimique ou encore d'estimer des concentrations chimiques relatives entre plusieurs éléments.

II.3.3 Résonance magnétique nucléaire du solide (RMN)

La résonance magnétique nucléaire (RMN) est une technique qui permet d'obtenir des informations qualitatives et quantitatives sur l'environnement local des noyaux sondés. Elle est applicable à tout noyau possédant un spin non nul, ce qui comprend notamment le lithium (spin de $^7\text{Li} = 3/2$ et spin de $^6\text{Li} = 1$) et le fluor qui ont été utilisés dans cette thèse. Le principe général est que ces noyaux de spin non nul sont placés dans un champ magnétique et qu'ils sont excités par un rayonnement radiofréquence qui va entraîner un mouvement de précession (la précession de Larmor) du spin autour de sa position d'équilibre. La fréquence de résonance utilisée dépend du rapport gyromagnétique qui est propre à chaque noyau donc il est possible en ajustant la fréquence de régler la RMN sur un élément particulier.

A l'issue de la perturbation, le système tend à retrouver son état d'équilibre sous l'effet de deux types de relaxations : la relaxation spin-spin due aux interactions dipolaires entre noyaux qui détermine la largeur des pics, et la relaxation spin-réseau qui permet à la RMN de donner des informations sur l'environnement des noyaux sélectionnés. Dans un solide, à cause de l'absence de mouvement, les interactions dipolaires entre noyaux sont très importantes et provoquent un élargissement des pics. Afin de limiter ce phénomène, une méthode consiste à mettre l'échantillon en mouvement en l'introduisant dans un rotor. Afin de se rapprocher au maximum des conditions de la RMN du liquide (mouvement brownien), la technique de rotation à angle magique (ou RMN MAS : magic angle spinning) est utilisée. Cette technique consiste à introduire le solide à analyser dans un rotor incliné d'un angle θ_m appelé angle magique par rapport au champ magnétique et à faire tourner ce rotor le plus rapidement possible grâce à un flux d'air comprimé. Ce mouvement permet de minimiser les interactions dipolaires entre noyaux et permet d'affiner les pics du spectre RMN.

Le spectre RMN est obtenu en effectuant la transformée de Fourier du signal temporel de la relaxation. Après un temps suffisamment long pour assurer le retour à l'équilibre, l'expérience est répétée, ce qui permet d'accumuler les signaux et d'augmenter le rapport signal/bruit. On parle de « scan » pour désigner chaque excitation/relaxation. Le mouvement de rotation de l'échantillon donne lieu à un pic principal et à des bandes de rotation qui sont séparées en Hz par la fréquence de rotation du rotor.

Le spectromètre RMN utilisé lors de cette thèse est un spectromètre Bruker de 500 MHz équipé d'une sonde qui permet de faire entre autres des analyses de RMN MAS du ^7Li et ^{19}F . Les rotors utilisés dans cette thèse ont un diamètre de 2,5 mm et sont remplis en boîte à gants à l'aide d'un entonnoir. Le bouchon est équipé d'ailettes qui permettent d'effectuer la rotation avec un flux d'air comprimé. Un marquage de contraste plus foncé sur une portion du rotor permet de créer un repère pour le comptage du nombre de tour. Une fréquence de rotation de 25000 Hz a été utilisée pour toutes les analyses RMN effectuées dans cette thèse.

II.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons décrit les différentes techniques expérimentales utilisées lors de cette thèse. On peut remarquer qu'elles comprennent toutes les étapes de l'étude des électrodes de nanofils de silicium, depuis la synthèse de ces nano-objets par dépôt chimique en phase vapeur, à la caractérisation électrochimique de ces électrodes et jusqu'aux techniques de caractérisation du matériau lui-même.

Les électrodes synthétisées à partir d'une épaisseur de catalyseur de 3 nm ont été présentées. Elles sont constituées de nanofils de silicium d'une longueur d'environ 50 μm et d'un diamètre compris entre 30 et 100 nm. La croissance de ces nanofils ne se fait pas de manière parfaitement verticale mais ils sont plutôt enchevêtrés les uns entre les autres. Chacun d'eux demeure cependant directement connecté au collecteur de courant par sa base, ce qui leur confère de bonnes performances électrochimiques en puissance. La structure de ces nanofils est bien cristalline mais ils présentent une petite couche de silicium amorphe dont l'épaisseur varie le long du nanofil et qui semble maximale au niveau de la base de l'échantillon. Nous n'avons pas jugé nécessaire de travailler davantage sur les conditions de synthèse pour éviter la formation de cette couche amorphe étant donné que le silicium devient de toute façon amorphe lors du premier cycle électrochimique. Des premiers tests de durée de vie en cyclage ont d'ailleurs été effectués afin de situer le point de départ de notre étude et sont comparables à ce qui peut être observé dans la littérature dans des conditions similaires, c'est-à-dire une durée de vie inférieure à une centaine de cycles.

Ces nanofils représentent une masse de silicium d'environ $0,25 \text{ mg.cm}^{-2}$, ce qui est assez faible. Ils constituent cependant un très bon matériau d'étude pour contribuer à améliorer la compréhension des mécanismes de lithiation/délithiation et de vieillissement de ce type d'électrode. Ces deux points seront adressés dans les Chapitres 3 et 4. La question du grammage de silicium sera quant à elle abordée dans le cinquième et dernier chapitre.

CHAPITRE 3

Etude des mécanismes de lithiation et délithiation des nanofils de silicium par RMN et microscopie électronique en transmission

III Etude des mécanismes de lithiation et délithiation des nanofils de silicium par RMN et microscopie électronique en transmission

Les mécanismes d'insertion du lithium dans le silicium ont déjà été étudiés dans la littérature, comme cela a déjà été évoqué dans le premier chapitre. Dans le cas du silicium cristallin, un mécanisme à deux phases (Si et Li_xSi) est couramment admis, même si la composition chimique de l'alliage Li_xSi formé diffère légèrement suivant les études. Un ratio Li/Si de $x = 3,4 \pm 0,2$ a été évalué par RMN¹ tandis qu'une analyse par spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS)² a donné une composition de $x = 2,9 \pm 0,3$. Enfin, une étude par spectroscopie Auger a conclu à une composition intermédiaire de $x = 3,1$ ³. La lithiation du silicium amorphe, quant à elle, se fait selon un mécanisme de type solution solide avec une augmentation progressive du taux de lithium dans l'alliage⁴.

Les nanofils synthétisés pour cette thèse présentant une structure cristalline avec une coquille amorphe, il est intéressant de voir si cela peut avoir une incidence sur la première lithiation. Deux techniques de caractérisation complémentaires ont ainsi été employées ici afin d'étudier la composition chimique des alliages formés au cours du premier cycle. La première technique est la RMN MAS du lithium qui donne des informations sur l'environnement chimique du lithium inséré dans l'électrode et qui a déjà été utilisé dans la littérature pour l'étude d'électrodes composites à base de silicium^{1,4}. Elle sera présentée dans la partie III.1. La seconde technique est la spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS) en mode plasmonique qui, à partir des composés modèles déjà étudiés dans la littérature² permet de déterminer la composition de l'alliage Li_xSi formé. De plus, cette deuxième technique d'analyse est couplée au microscope électronique en transmission, ce qui permet d'avoir une analyse locale de la composition ainsi que des informations sur la morphologie des électrodes grâce aux images MET. Cette étude sera présentée dans la partie III.2.

Pour compléter cette analyse morphologique, des nanofils de silicium délithiés ont également été analysés par tomographie électronique afin d'avoir une représentation en trois dimensions de ces SiNWs à l'issue de la délithiation et de déterminer la distribution et la localisation exacte de la SEI autour des nanofils. L'objectif de cette partie (III.3) est également de voir si certains paramètres de cyclages peuvent avoir une influence sur les changements de morphologie des nanofils.

¹ Key, B., Bhattacharyya, R., Morcrette, M., Sezne, V., Tarascon, J., Grey, C. P. & Verne, D. P. J. Real-Time NMR Investigations of Structural Changes in Silicon Electrodes for Lithium-Ion Batteries. *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 9239–9249 (2009).

² Danet, J., Brousse, T., Rasim, K., Guyomard, D. & Moreau, P. Valence electron energy-loss spectroscopy of silicon negative electrodes for lithium batteries. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12**, 220–226 (2010).

³ Radvanyi, E., De Vito, E., Porcher, W., Danet, J., Desbois, P., Colin, J.-F., Si Larbi, S.J., Study of lithiation mechanisms in silicon electrodes by Auger Electron Spectroscopy. *J. Mater. Chem. A*, **1** 4956–4965 (2013).

⁴ Key, B., Morcrette, M., Tarascon, J. & Grey, C. P. Pair Distribution Function Analysis and Solid State NMR Studies of Silicon Electrodes for Lithium Ion Batteries : Understanding the (De) lithiation Mechanisms. *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 503–512 (2011).

III.1 Etude du premier cycle galvanostatique par RMN MAS ^7Li

III.1.1 La RMN MAS appliquée aux électrodes de silicium

Des analyses RMN MAS ont été effectuées sur les électrodes de nanofils de silicium, à différents états de charge au cours du premier cycle galvanostatique. Une étude similaire effectuée par Key *et al.*^{1,4} sur des électrodes composites Si-C a montré que les différents alliages Li_xSi formés au cours de la lithiation du silicium donnaient lieu à des résonances différentes en RMN MAS du ^7Li , ce qui permet de suivre la formation des différents alliages au cours de la lithiation.

Pour déterminer les déplacements RMN des différents alliages Li_xSi , des alliages modèles ont été préparés en mélangeant des quantités stœchiométriques de Li et de Si. Les spectres obtenus sont présentés dans la Figure 53, dans la partie supérieure de l'encadré correspondant à la première lithiation.

Sur ces derniers, deux zones sont identifiées, comme présentés sur la Figure 53 :

Le lithium au voisinage de liaisons Si-Si, c'est-à-dire dans un alliage pauvre en lithium et dans lequel les ions Li sont les plus déblindés, présente un déplacement chimique compris entre 16 et 18 ppm.

Lorsque le taux de lithium dans l'alliage augmente, le lithium se retrouve au voisinage de silicium isolé et le blindage augmente. Un décalage du pic RMN est alors observé, jusqu'à une valeur de 6 ppm pour les alliages les plus riches en lithium.

Ce sont ces mêmes déplacements chimiques qui sont observés par Key *et al.* au cours de la première lithiation d'une électrode à base de silicium. Ils sont précédés, dès 300 mV, par l'apparition d'un pic avec un déplacement légèrement négatif (-0,3 ppm) et qui reste présent sur tous les échantillons. Ce pic est associé à du lithium dans un environnement diamagnétique et est principalement attribué à la SEI. Puis à partir d'un potentiel de 105 mV, les pics à 6 et 18 ppm apparaissent conjointement ce qui prouve que lors de la lithiation, la rupture du réseau cristallin du silicium conduit dès le début de la réaction électrochimique à la formation de clusters de silicium (contenant typiquement 2 à 5 atomes) et d'atomes de silicium isolés. L'intensité des deux pics augmente lorsque la lithiation se poursuit mais la contribution du pic à 18 ppm augmente par rapport à celle du pic à 6 ppm. Une fois le processus amorcé, il se forme donc majoritairement des clusters de silicium. Puis en dessous de 95 mV, l'intensité du pic à 18 ppm commence à diminuer, ainsi que la valeur de son déplacement chimique, observation cohérente avec la poursuite du processus de lithiation des clusters de silicium restants qui donne lieu à une augmentation du nombre de Si isolés. En fin de lithiation, le spectre est largement dominé par le pic à 6 ppm qui, d'après les composés modèles précédemment étudiés, correspond au composé $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$. Des analyses RMN *in situ* ont montré que le déplacement chimique de 6 ppm du pic de $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ était observé après relaxation d'une phase métastable, obtenue en fin de lithiation, avec l'électrolyte. En récupérant et rinçant rapidement l'électrode dès la fin du cyclage, un pic à -6,7 ppm est observé, caractéristique d'une phase surlithiée de $\text{Li}_{15+\delta}\text{Si}_4$.

Lors de la délithiation, la proportion des clusters de silicium associés au pic à 16-18 ppm reste faible et ils finissent par disparaître vers le milieu du plateau de délithiation. Il semble qu'une fois qu'un site de nucléation s'est formé, il grossit pour former un cluster de silicium amorphe. Ainsi, la phase lithiée avec des clusters d'atomes de silicium isolés est progressivement convertie en phase de silicium amorphe. En fin de délithiation, un autre pic à 3 ppm apparaît et est attribué à des ions lithium

qui demeurent à proximité de larges domaines de silicium amorphe. Ce pic à 3 ppm est ainsi retrouvé en début de deuxième lithiation. La diffusion du lithium étant plus facile dans le silicium amorphe que dans le silicium cristallin, on assiste à une lithiation avec un mécanisme de type solution solide dès la fin du premier plateau de potentiel (~200 mV). Cependant, les clusters formés à ce stade diffèrent de ceux des composés modèles puisque le pic à 16 ppm n'est pas observé. Ce dernier apparaît à partir de 120 mV, lorsque les premiers gros clusters sont cassés à leur tour pour en former de plus petit. La poursuite de la lithiation mène ensuite progressivement à l'apparition de silicium isolé, mis en évidence par le pic à 5,3 ppm.

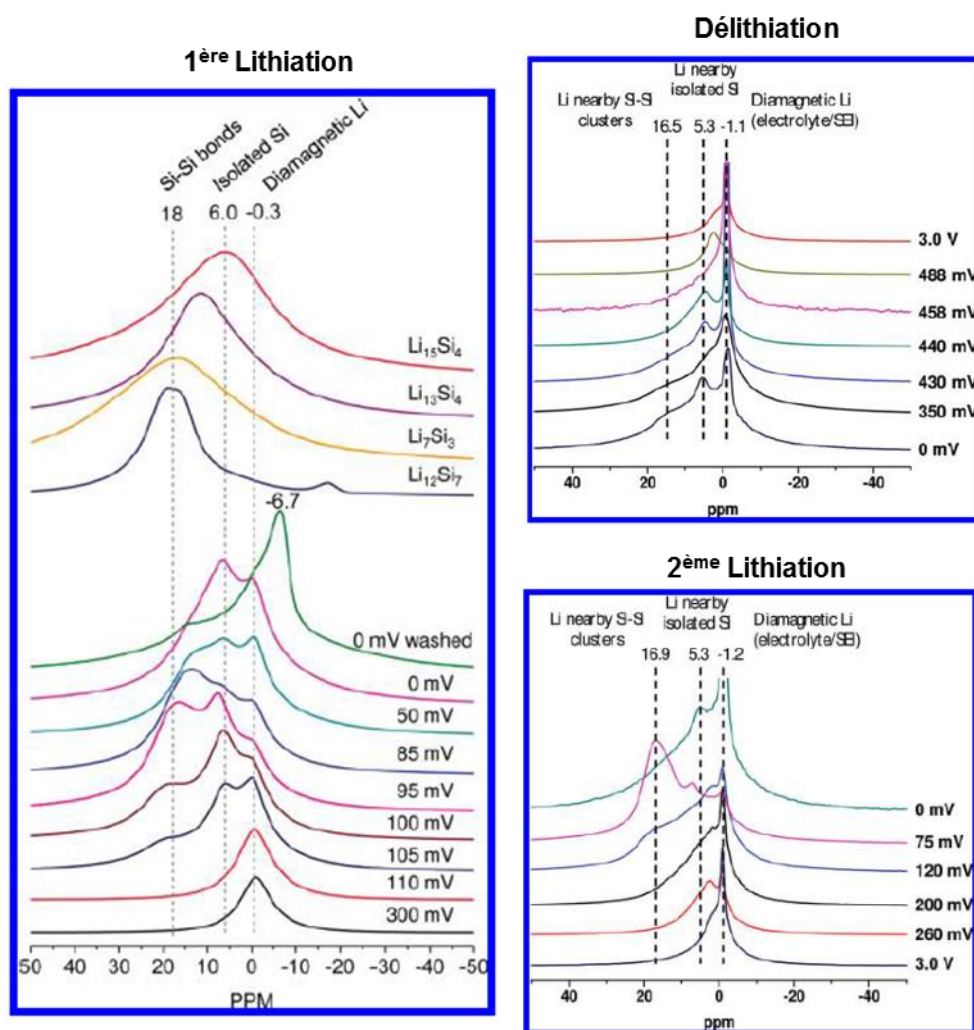


Figure 53 : Spectres RMN Li ex-situ sur des électrodes composites à base de silicium^{1,4}

III.1.2 Protocole expérimental

III.1.2.1 Cyclage des batteries

Pour toutes les analyses RMN effectuées sur le premier cycle, les électrodes ont été cyclées en cellule SwagelokTM. L'électrolyte EC-DMC + LiPF₆ 1M utilisé a été préparé au LPICM et amené en flacon étanche à l'IMN à Nantes. Un séparateur Celgard est utilisé au contact de l'électrode de nanofils de Si pour faciliter le démontage et éviter la présence de fibre de verre sur l'électrode.

Etant donnée la très faible masse de matériau actif présente sur l'électrode, plusieurs cellules ont dû être lancées en parallèle afin de pouvoir récupérer suffisamment de poudre pour l'analyse RMN.

Le cyclage est effectué sur VMP avec un régime de C/20 jusqu'au potentiel désiré. Les points étudiés sont représentés sur la figure ci-dessous :

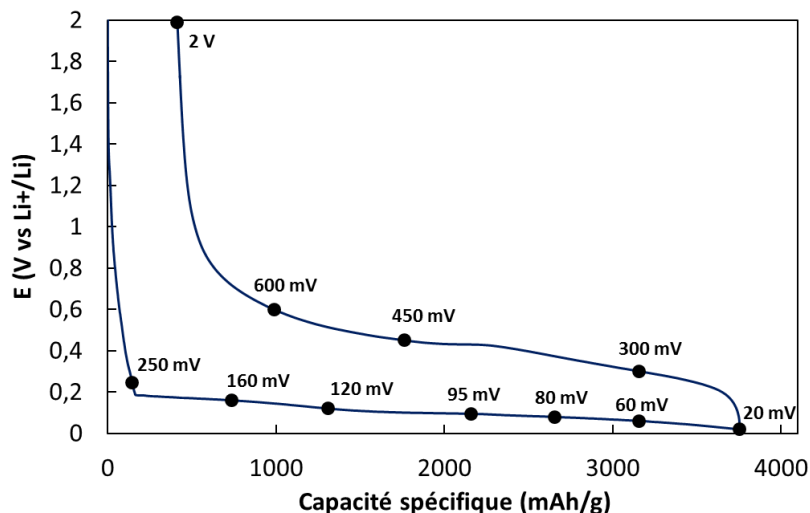


Figure 54 : Premier cycle de charge/décharge à C/20 d'une électrode de nanofils de silicium vs Li^+/Li et points d'analyses ex-situ par RMN Li.

Lors de l'arrêt du cyclage, le potentiel évolue très rapidement. Notamment, lorsque le cyclage est arrêté en cours de lithiation, le potentiel remonte de plusieurs dizaines de mV en quelques minutes. Pour s'assurer que le lithium reste bien présent dans l'électrode pendant cette relaxation, deux batteries ont été interrompues en fin de lithiation ($E = 20 \text{ mV}$).

La première est laissée en OCV pendant 2 heures avant de lancer la délithiation. Le potentiel remonte jusqu'à 103 mV pendant l'OCV mais l'allure du plateau de délithiation et la capacité récupérée correspondent à ce qui est attendu. La deuxième batterie est démontée, et l'électrode préparée de la même manière que celles passées en RMN (rinçage avec le DMC, séchage en Büchi). Cette électrode est ensuite remontée dans une nouvelle cellule qui a alors un potentiel de 340 mV. Ce potentiel est plus élevé que lorsque l'électrode est simplement laissée en OCV mais correspond malgré tout à une électrode en début de délithiation. En effectuant ensuite une délithiation de l'électrode à C/20, 2050 mAh.g^{-1} sont récupérés. La courbe correspondante est présentée sur la Figure 55. A titre de comparaison, la capacité délithiée entre 340 mV et 2V sur la courbe de la Figure 54 est de 2470 mAh.g^{-1} . Le léger écart pourrait être expliqué en partie par de légères pertes de matière lors du démontage de la cellule. Cette capacité récupérée correspond à un rendement de 72 %. Ce rendement est un peu plus faible que ce qui est attendu sur un premier cycle (~80-85 %). Il y a donc manifestement eu une légère relaxation de l'échantillon. Cependant, la capacité reste significative et les deux plateaux de délithiation du silicium restent visibles sur la Figure 55 et nous pouvons conclure que le lithium est bien resté dans l'électrode.

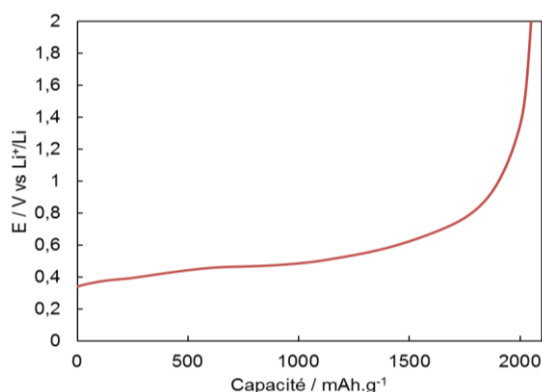


Figure 55 : Profil de délithiation d'une électrode de nanofils de silicium préalablement lithiée jusqu'à 20 mV puis récupérée et rincée après démontage de la cellule, puis remontée dans une nouvelle cellule après plusieurs heures de séchage.

Les batteries ont malgré tout été démontées rapidement après la fin du cyclage afin de limiter ces phénomènes de relaxation. Pour le point d'analyse en fin de lithiation, les alliages riches étant les plus susceptibles de relaxer¹, seules quelques minutes se sont écoulées entre la fin du cyclage et le rinçage des électrodes, ce qui permet de limiter la relaxation des échantillons¹.

III.1.2.2 Préparation des rotors de RMN

Après démontage, les électrodes sont rincées à la DMC. Elles sont ensuite séchées en Büchi, sous vide, à 40°C pendant au moins une demi-journée et réintroduites en boîte à gants pour être grattées et récupérer la poudre dans le rotor RMN. Ainsi, les électrodes n'ont à aucun moment été en contact avec l'air.

On peut noter que pour les échantillons pas ou très peu lithiés, la poudre obtenue est plus fine et plus difficile à récupérer, ce qui explique les plus faibles masses récupérées pour ces échantillons. Ces masses sont données dans le Tableau 4 ci-dessous. La dispersion des valeurs des autres masses peut s'expliquer par la différence de taille des électrodes utilisées, et surtout par la difficulté à introduire la poudre dans le rotor RMN qui est de très faible diamètre, ce qui entraîne quelques pertes de matériau. A cause de ces faibles masses, il est nécessaire d'enregistrer un grand nombre de scans pour obtenir un signal d'une intensité exploitable (cf. Tableau 4). La durée d'acquisition est typiquement d'une demi-journée pour chaque échantillon.

Potentiel de coupure	Masse d'échantillon (mg)	Nombre de scans
250 mV	0,30	1774
160 mV	0,40	360
120 mV	0,26	1160
95 mV	0,35	354
80 mV	0,27	942
60 mV	0,7	577
20 mV	0,90	216
300 mV	0,47	581
450 mV	0,19	1007
600 mV	0,11	1899
2V	0,11	2048

Tableau 4 : masses d'échantillon récupérées dans le rotor RMN après grattage des électrodes.

III.1.3 Résultats des analyses RMN MAS ^7Li

Les spectres RMN MAS du ^7Li *ex-situ* des électrodes de nanofils de silicium à différents états de lithiation au cours du premier cycle sont présentés dans la Figure 56 ci-dessous. Ces spectres sont présentés après normalisation par rapport à la masse de l'échantillon, et au nombre de scans effectués pour l'enregistrement, ce qui permet de comparer les intensités d'un échantillon à l'autre.

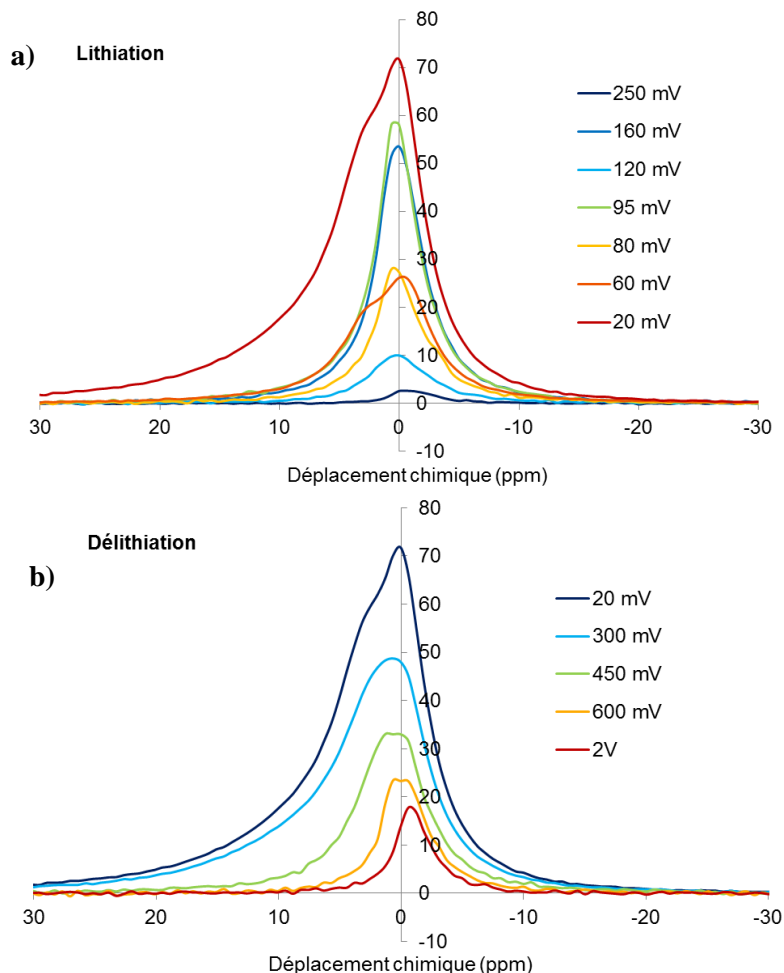


Figure 56 : Spectres RMN MAS ^7Li *ex-situ* à différents potentiels au cours de la première lithiation (a) et de la première délithiation (b). L'intensité est normalisée par rapport à la masse d'échantillon et au nombre de scans.

III.1.3.1 Intensités des spectres

Comme on peut le voir sur la Figure 56a), l'intensité est plus élevée pour les échantillons interrompus à bas potentiel lors de la première lithiation. Il y a donc globalement une augmentation du signal au cours de la lithiation, ce qui prouve que le lithium vient s'insérer dans l'électrode de silicium. Ceci est confirmé par la Figure 57 qui présente l'intensité intégrée du signal RMN pour différents échantillons en fonction de la capacité chargée. Etant donné que plusieurs cellules ont été lancées pour chaque échantillon RMN afin de récupérer suffisamment de matériau, c'est la capacité moyenne qui est utilisée ici. L'intensité quant à elle est déterminée à partir de la somme de l'aire sous le pic principal et sous les bornes de rotation puis normalisation par rapport à la masse d'échantillon et au nombre de scans effectués.

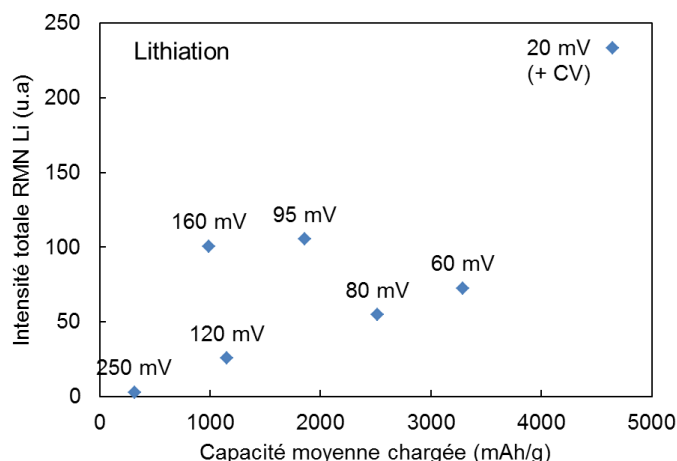


Figure 57 : Intensités intégrées des signaux RMN pour les électrodes de nanofils de silicium interrompues au cours de la première lithiation

Les échantillons arrêtés à 160 mV et 95 mV présentent une intensité particulièrement importante. Il faut noter les masses d'échantillon récupérées sont très faibles donc l'erreur sur la masse peut être significative et avoir des répercussions importantes sur les valeurs d'intensités. Il faut également noter que pour ces deux échantillons, le nombre de scans enregistrés est inférieur à 400 et donc un peu moins important que pour les autres échantillons et l'intensité globale avant normalisation a donc une valeur un peu plus faible, ce qui augmente encore l'imprécision. Par ailleurs, le rinçage de l'électrode, même s'il est effectué de la même façon pour tous les échantillons, n'est pas forcément parfaitement reproductible et peut entraîner plus ou moins de produits de la SEI. Des analyses de RMN du fluor ont donc également été effectuées sur les mêmes échantillons pour compléter ces résultats. L'allure générale de ces spectres est similaire pour tous les échantillons, avec la présence de deux pics à -72 ppm et -205 ppm, respectivement caractéristiques de la présence du sel de l'électrolyte LiPF_6 et du LiF issu de la dégradation de ce sel⁵. Un exemple de spectre est présenté sur la Figure 58 ci-dessous.

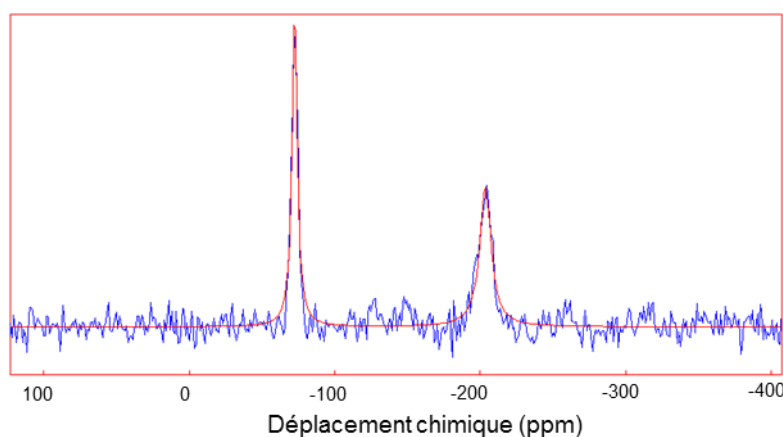


Figure 58 : Allure des spectres de RMN ^{19}F ex-situ obtenus pour les électrodes de nanofils de silicium au cours du premier cycle (exemple de l'échantillon lithié jusqu'à 20mV)

Les intensités de ces deux pics pour les différentes électrodes sont présentées dans le Tableau 5. Des différences importantes sont observées d'un échantillon à l'autre. Le rinçage semble avoir une

⁵ Delpuech, N., Dupré, N., Mazouzi, D., Gaubicher, J., Moreau, P., Bridel, J. S., Guyomard, D. & Lestriez, B. Correlation between irreversible capacity and electrolyte solvents degradation probed by NMR in Si-based negative electrode of Li-ion cell. *Electrochem. commun.* **33**, 72–75 (2013).

influence importante puisque deux échantillons interrompus au même potentiel (120 mV) mais rincés différemment présentent des intensités très différentes. (C'est le spectre de l'échantillon n°2 qui est présenté dans les spectres de RMN ^7Li). Il est en effet probable que le flux de DMC, sensé retirer l'électrolyte séché présent sur l'électrode, entraîne avec lui une partie du LiF. Comparer les intensités des signaux de RMN du fluor ne semble donc pas réalisable dans ce cas. Cependant, il reste intéressant de savoir quelle doit être la contribution de LiPF_6 et LiF au signal RMN Li. Notamment, on peut remarquer que pour les électrodes interrompues à 160 mV et à 95 mV au cours de la lithiation, et pour lesquelles l'intensité du signal RMN ^7Li était particulièrement élevée, l'intensité de ces deux pics en RMN F est également importante, ce qui pourrait en partie expliquer la plus grande intensité des spectres de RMN du lithium associés.

Delpuech et al.⁵ ont cependant montré qu'après quelques cycles, seuls 10 % du signal d'une électrode délithiée étaient dus à LiF. L'influence de l'erreur sur la masse et sur l'intensité du signal à cause du nombre de scans moins élevé paraît donc plus pertinente pour expliquer les différences d'intensités observées. On peut quand même noter que la tendance générale observée est bien, comme attendu, une augmentation de l'intensité du signal avec le taux de lithiation de l'électrode.

	intensité LiF (u.a.)	intensité LiPF_6 (u.a.)
250 mV	394	
160 mV	784	350
120 mV (n°1)	5550	615
120 mV (n°2)	187	52
95 mV	259	185
80 mV	104	61
60 mV	824	618
20 mV	402	430
300 mV	1080	1214
450 mV	561	
600 mV	295	

Tableau 5 : Intensité des pics du LiF et du LiPF_6 en RMN ^{19}F pour les électrodes de nanofils de silicium au cours du premier cycle

Au cours de la délithiation, d'après la Figure 56b), l'évolution inverse de l'intensité des pics est observée, c'est-à-dire une diminution de l'intensité globale du signal lorsque le potentiel de délithiation augmente. Les valeurs des intensités sont reportées dans le graphe de la Figure 59 ci-dessous en fonction de la capacité restant dans l'électrode, c'est-à-dire la différence entre la capacité lithiée et la capacité délithiée à ce stade de la délithiation. Ici encore, les valeurs de capacités utilisées sont des valeurs moyennes car plusieurs cellules ont été lancées en parallèle pour chaque échantillon. Au fur et à mesure que le potentiel augmente au cours de la délithiation, l'intensité du signal diminue, ce qui est en bon accord avec une extraction progressive du lithium de l'électrode.

Nous pouvons remarquer sur le spectre RMN MAS en Figure 56 qu'il reste encore du lithium dans l'échantillon en fin de délithiation, même à un potentiel de 2V où l'électrode est normalement complètement délithiée. Cependant, il faut noter que la SEI formée en surface des nanofils reste présente pendant toute la durée du cyclage et contient des composés lithiés qui donnent donc un signal en RMN du lithium. Pour tenter de distinguer le lithium présent dans la SEI et dans l'alliage Li_xSi , il est nécessaire de s'intéresser plus précisément aux déplacements chimiques des pics en RMN MAS du ^7Li .

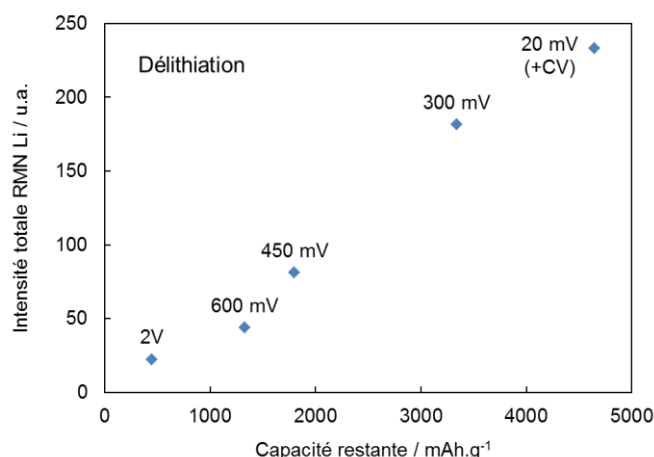


Figure 59 : Intensités des signaux RMN pour les électrodes de nanofils de silicium interrompues au cours de la première délithiation

III.1.3.2 Déplacements chimiques des spectres

Le premier échantillon analysé au début de la lithiation est interrompu à 250 mV. A ce potentiel, la lithiation du silicium n'a pas encore démarré donc la capacité récupérée est due aux réactions redox de dégradation de l'électrolyte qui mènent à la formation de la SEI. Ainsi, le signal RMN observé sur cet échantillon correspond aux composés de la SEI. C'est également le cas de l'échantillon en fin de délithiation (2V). Ces deux signaux sont présentés sur la Figure 60 a) et b) et présentent tous deux le même type de signal, qui peut être désommé en deux pics, à -0,55 ppm et -1,7 ppm. Ces déplacements chimiques légèrement négatifs sont en accord avec le signal de la SEI déjà identifié par Key et al.¹. D'après les déplacements chimiques, le signal à -1,7 ppm pourrait correspondre à LiF et l'autre à des carbonates lithiés.

La contribution de chacun des deux pics varie entre ces deux états de charge. De plus, l'intensité globale du signal est égale à 22 (u.a.) dans le cas de l'échantillon délithié à 2 V alors qu'elle n'est que de 3 (u.a.) pour l'échantillon interrompu à 250 mV. Cela signifie qu'il y a plus de SEI sur l'électrode après un cycle complet que juste avant le plateau d'insertion du silicium et donc que la SEI a continué de se former en dessous de 250 mV, en même temps que la réaction de lithiation du silicium. Ceci est en accord avec les conclusions de Chan *et al.* issues d'analyses XPS d'électrodes de nanofils de silicium⁶.

⁶ Chan, C. K., Ruffo, R., Hong, S. S. & Cui, Y. Surface chemistry and morphology of the solid electrolyte interphase on silicon nanowire lithium-ion battery anodes. *J. Power Sources* 189, 1132–1140 (2009).

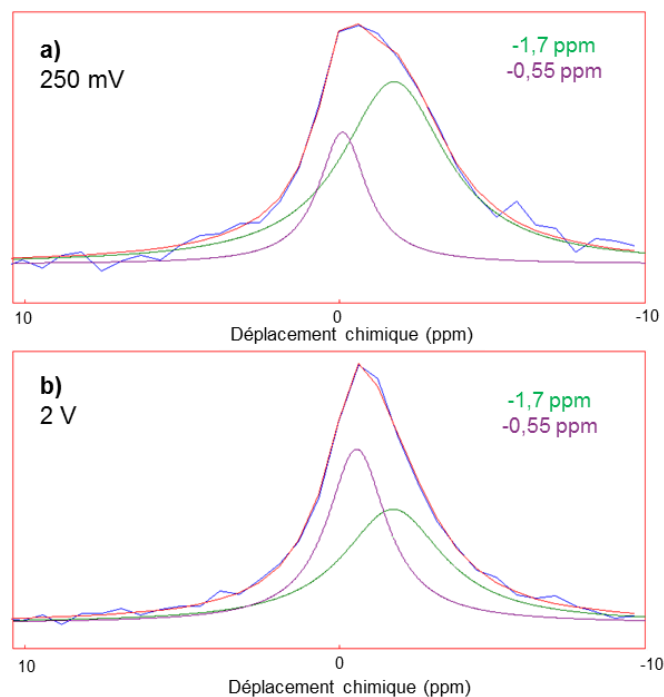


Figure 60 : Spectres RMN Li obtenus après cyclage à C/20 des nanofils de silicium face à Li dans EC/DMC + 1M LiPF₆. Cyclage interrompu à (a) 250 mV au cours de la première lithiation et (b) 2V en fin de délithiation

Pour tous les autres échantillons, un nouveau signal avec un déplacement chimique positif est observé, dû à la présence de l'alliage Li_xSi. Cependant, l'écart entre les pics étant très faibles, ces derniers ne sont pas vraiment définis, ce qui ne permet pas de désommer le signal correctement. Pour faciliter la comparaison de l'allure des pics principaux du spectre RMN ⁷Li, ces derniers sont présentés en ramenant le maximum de l'intensité à la même valeur. Ces pics normalisés sont présentés sur la Figure 61 où l'on peut alors remarquer la tendance générale de l'évolution du signal RMN. Lorsque le lithium commence à s'insérer dans l'électrode, un signal situé entre 1 et 3 ppm apparaît et sa contribution augmente avec le taux moyen de lithium dans l'électrode, comme matérialisé par la flèche sur la Figure 61a), jusqu'à former un net épaulement à partir de 60 mV, qui reste présent à 20 mV. Dans la dernière partie du cyclage, à partir de 60 mV, on voit également apparaître un nouveau signal avec un déplacement chimique compris entre 5 et 10 ppm.

Au cours de la délithiation, l'évolution inverse est observée, avec une disparition du signal compris entre 5 et 10 ppm, puis à partir de 450 mV, une disparition du signal compris entre 1 et 3 ppm. Finalement, une fois la délithiation terminée, à 2V, le déplacement chimique du signal est légèrement négatif et ne comporte plus de contribution avec un déplacement positif.

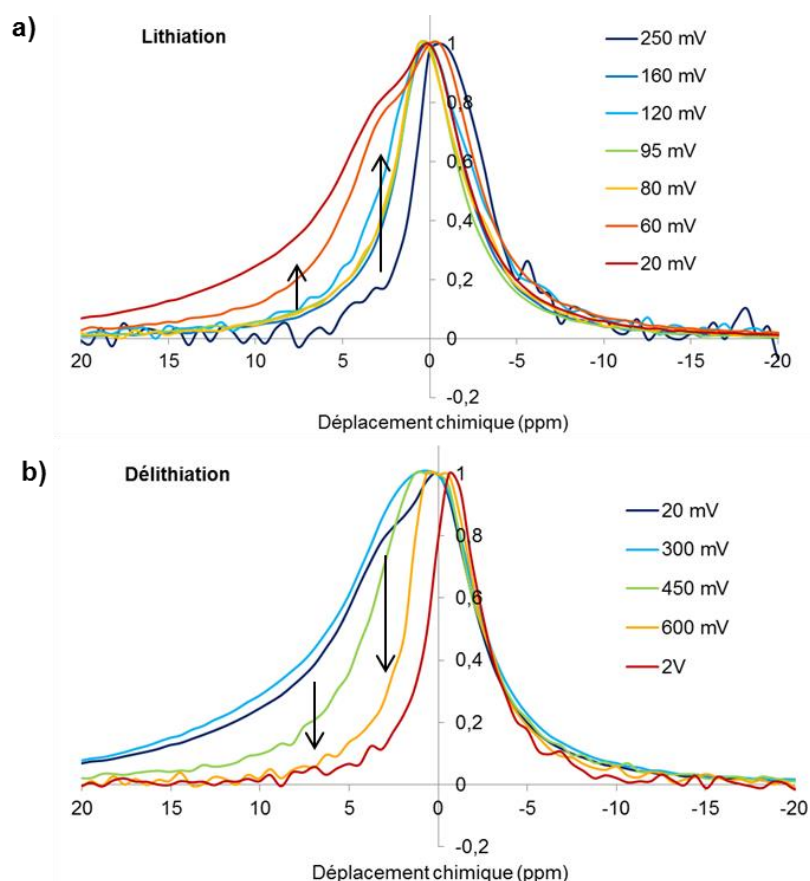


Figure 61 : Spectres RMN MAS ^7Li ex-situ à différents potentiel au cours de la première lithiation (a) et de la première délithiation (b). Le maximum d'intensité est ramené à 1 afin de comparer plus facilement l'allure des pics

Ces résultats sont différents de ceux observés précédemment en RMN ^7Li sur des électrodes à base de silicium. En effet, le pic à 16 ppm observé par Key *et al.*¹ en début de lithiation et attribué à la présence de lithium au voisinage de petits clusters de silicium n'est présent sur aucun des points étudiés (rappeler conditions de Key *et al.*). Ici, le signal est plutôt centré autour de 2-3 ppm pour les états faiblement lithiés et le déplacement chimique augmente avec le taux de lithium dans l'électrode. Un signal à 2-3 ppm a déjà été observé par Key *et al.* en début de deuxième cycle et a été attribué à du lithium à proximité d'une grande surface de silicium. Il se forme donc probablement dans un premier temps de gros clusters de silicium lors de l'insertion du lithium. Puis l'apparition du signal entre 5 et 10 ppm montre que ce sont ensuite directement des alliages riches en lithium qui sont formés lorsque la lithiation se poursuit. Il semble donc qu'un mécanisme de lithiation différent soit observé dans notre cas et qui pourrait être mis en relation avec la morphologie nano-filaire du Si dans nos échantillons.

III.1.3.3 Influence du diamètre des nanofils

Effectivement, les résultats de référence présentés en début de chapitre avaient été observés sur des électrodes à base de particules de silicium micrométriques, dont le diamètre était nettement plus élevé que celui des nanofils de silicium utilisés dans cette étude (325 mesh, Aldrich, soit des particules d'une taille $\leq 45 \mu\text{m}$)¹. Afin de s'assurer de l'influence de la morphologie sur les résultats RMN, certains points d'analyse ont été reproduits en utilisant une électrode de nanofils de silicium comprenant des nanofils de plus gros diamètre (typiquement jusqu'à plus de 500 nm). Cette électrode est préparée en synthétisant les nanofils à partir d'une épaisseur de catalyseur de 30 nm, au lieu des 3 nm utilisés pour la première électrode (*cf.* II.1.3). Les spectres RMN ^7Li obtenus pour cet échantillon au cours du premier cycle sont présentés sur la Figure 62.

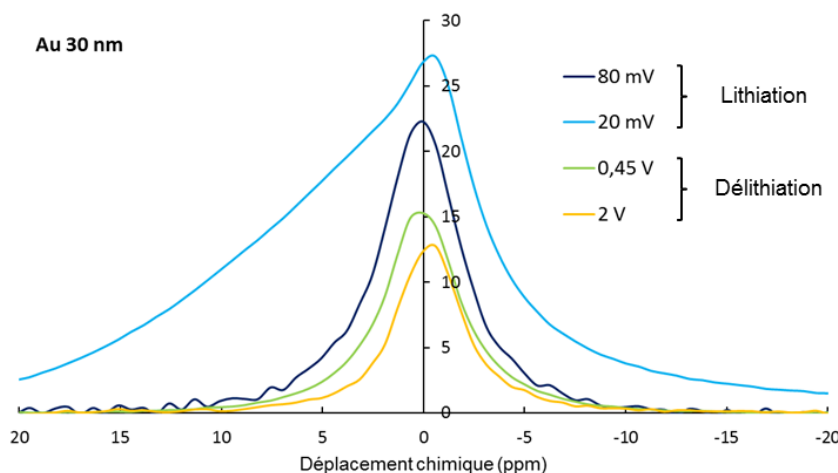


Figure 62 : Spectres RMN Li ex-situ à différents potentiels au cours de la première lithiation (80 mV et 20 mV) et de la première délithiation (450 mV et 0,8 V) pour un échantillon de nanofils de silicium obtenu à partir d'une épaisseur de catalyseur de 30 nm.

Le même type d'évolution du signal que pour les nanofils les plus fins est observé, avec une contribution à faible déplacement chimique entre 1 et 3 ppm pour les états partiellement lithiés, c'est-à-dire pour une lithiation jusqu'à 80 mV et pour une délithiation jusqu'à 450 mV. Puis en fin de lithiation, c'est-à-dire à 20 mV, un signal supplémentaire entre 5 et 10 ppm apparaît. En revanche, le pic à 16-18 ppm caractéristique du lithium au voisinage de petits clusters de silicium n'est toujours pas observé lorsque l'échantillon contient des gros nanofils de plusieurs centaines de nanomètres de diamètre. Pour de tels diamètres, on ne peut plus vraiment parler d'effet « nano » donc ce n'est pas cela qui explique l'absence du pic à 16 ppm. Une influence de la structure cristalline des nanofils et leurs forts rapports d'aspect ainsi que la vitesse de cyclage peuvent éventuellement être envisagés.

Pour l'échantillon interrompu en fin de délithiation, à 2V, le signal présente un pic majoritaire avec un déplacement chimique légèrement négatif, tout comme dans le cas des nanofils les plus fins. Cependant, dans ce cas, les deux pics à -1,7 ppm et -0,55 ppm ne suffisent pas à fitter le spectre obtenu. L'introduction d'un 3^{ème} pic ayant un déplacement chimique d'environ 1 ppm est nécessaire, comme illustré sur la figure ci-dessous. Etant donné que c'est le même électrolyte qui a été utilisé et que les conditions de cyclage sont restées identiques, il paraît peu probable que ce 3^{ème} pic soit attribuable à un composé lithié de la SEI. En revanche, il est possible qu'une partie du lithium soit restée dans la structure du silicium et que la délithiation ne soit pas totale. Plusieurs travaux ont montré que le diamètre des nanoparticules⁷ ou des nanofils⁸ de silicium avait un impact sur la résistance aux fractures du matériau. En effet, il semble qu'il existe un diamètre limite en dessous duquel les nanostructures peuvent supporter les variations de volume sans fracture. Ce diamètre limite est évalué à 150 nm pour les nanoparticules⁷ et à 240-360 nm pour les nanopilliers⁸. Les premiers types de nanofils analysés présentaient des diamètres maximaux inférieurs à ce diamètre limite (environ 100-120 nm). En revanche, le deuxième échantillon comprend des gros nanofils de plus de 500 nm de diamètre qui sont donc plus fortement soumis aux risques de fracture, ce qui pourrait perturber la délithiation en entraînant des déconnexions de certaines portions et ainsi expliquer la présence de ce 3^{ème} pic en fin de délithiation.

⁷ Liu, X. H., Zhong, L., Huang, S., Mao, S. X., Zhu, T. & Huang, J. Y. Size-Dependent Fracture of Silicon Nanoparticles During Lithiation. *ACS Nano* **6**, 1522–1531 (2012).

⁸ Lee, S. W., McDowell, M. T., Berla, L. a, Nix, W. D. & Cui, Y. Fracture of crystalline silicon nanopillars during electrochemical lithium insertion. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **109**, 4080–4085 (2012).

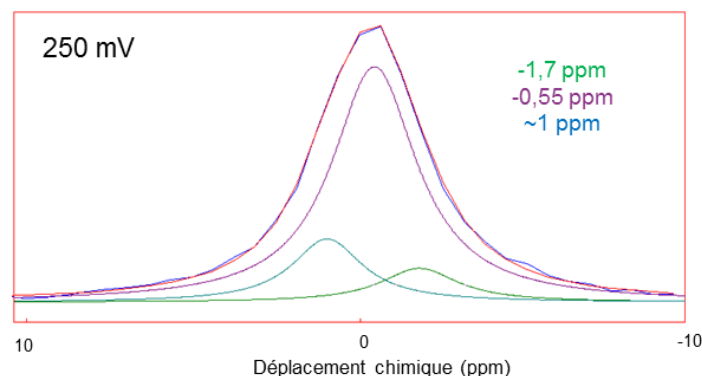


Figure 63 : Spectres RMN Li obtenus après lithiation puis délithiation à C/20 jusqu'à 2V des nanofils de silicium obtenus à partir d'une épaisseur de catalyseur de 30 nm dans EC/DMC+1M LiPF₆.

III.1.4 Conclusions

Des électrodes de nanofils de silicium ont été analysées par RMN MAS ⁷Li pour différents états de lithiation et de délithiation, au cours du premier cycle galvanostatique effectué à un régime lent de C/20, entre 20 mV et 2V.

Contrairement au cas des électrodes de silicium étudiées par RMN dans la littérature¹, l'analyse RMN *ex situ* de ces électrodes de nanofils de silicium ne montre ici aucun pic à 16-18 ppm. Ce pic était observé par Key *et al.* pendant la première phase de la lithiation ainsi que pendant la deuxième phase de la délithiation et était attribué à du lithium au voisinage de petits clusters de silicium. Dans le cas des nanofils de silicium étudiés ici, c'est un pic avec un faible déplacement chimique, compris entre 1 et 3 ppm, qui est observé en début de lithiation. Un tel déplacement chimique avait effectivement été observé précédemment mais uniquement en toute fin de délithiation ou au début de la deuxième lithiation, c'est-à-dire lors de la lithiation de silicium amorphe. Il avait alors été attribué à du lithium au voisinage de « larges domaines » de silicium. Il semble donc que le mécanisme de lithiation soit différent dans le cas des nanofils étudiés ici et qu'il n'y a pas formation de petits clusters de silicium. L'éventualité d'une relaxation de l'échantillon a été envisagée pour expliquer cette absence du pic à 16-18 ppm, même si l'intensité globale du signal montre que le lithium est bien inséré progressivement dans l'électrode au cours de la lithiation. Il est vrai que le potentiel d'une électrode rincée et séchée de la même façon que celles utilisées pour la RMN augmente de façon significative mais le signal électrochimique obtenu lors de la délithiation de cette électrode correspond bien à l'allure attendue pour la délithiation d'un alliage Li_xSi.

Lorsque la lithiation se poursuit, à partir du point analysé à 60 mV, un signal entre 5 et 10 ppm apparaît, ce qui correspond probablement au pic attribué au lithium situé au voisinage d'atomes de silicium isolés. Ce signal est donc le signe de la présence d'une phase Li-Si riche en lithium. Ce signal disparaît logiquement lors de la délithiation en raison de l'extraction du lithium et de la disparition des atomes de Si isolés, tandis que le signal de faible déplacement chimique (1-3 ppm) est récupéré en fin de délithiation.

En conclusion, la RMN semble mettre en évidence la présence d'alliages de nature différente par rapport à une électrode composite de silicium, notamment pour les états faiblement lithiés. Mais étant donné que le déplacement chimique est également différent de celui des composés modèles cristallins étudiés par Key *et al.*, il n'est pas possible de conclure à ce stade sur la nature de ces alliages. Des analyses complémentaires sont donc nécessaires. Les mêmes électrodes de nanofils de silicium ont donc été étudiées par spectroscopie de perte d'énergie des électrons afin de compléter ces résultats.

III.2 Etude de la première lithiation des électrodes de nanofils de silicium par MET – EELS

III.2.1 Introduction

III.2.1.1 La spectroscopie EELS appliquée aux électrodes de silicium

L'objectif des analyses d'électrodes de nanofils de silicium par spectroscopie EELS est de déterminer les alliages Li_xSi présents pendant le cyclage, sur un premier cycle galvanostatique. Il s'agit d'une méthode complémentaire de la RMN utilisée précédemment, afin de vérifier si on forme ou non les mêmes alliages que pour des électrodes composites, malgré les déplacements chimiques différents en RMN. Cette technique couplée au MET permet d'avoir une analyse à l'échelle nanométrique qui peut permettre d'améliorer la compréhension des phénomènes observés à plus grande échelle en électrochimie.

Comme évoqué dans le chapitre 2, le seuil K du lithium est situé à la limite entre la zone de faible énergie (pertes plasmoniques) et la zone des pertes de cœur. Le signal est donc en partie recouvert par le spectre des pertes faibles et son intensité est compliquée à quantifier. En revanche, les spectres plasmoniques de composés modèles des différentes compositions d'alliages ont déjà été étudiés dans la littérature². Les résultats, présentés sur la Figure 64, montrent qu'un décalage de ce pic est observé lorsque le taux de lithium dans l'alliage augmente, ce qui permet de déterminer la composition des alliages Li_xSi .

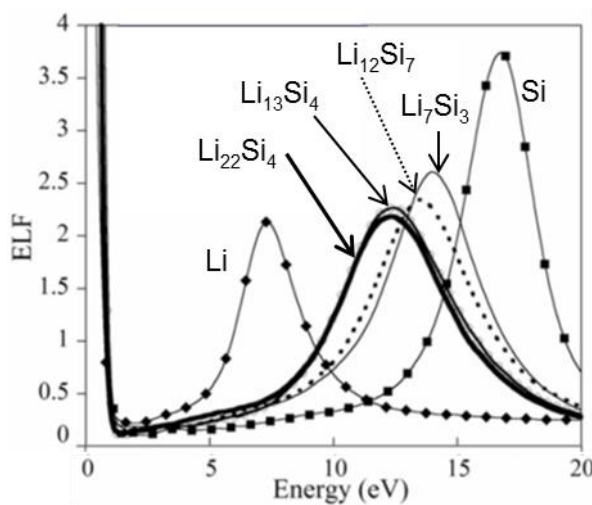


Figure 64 : Spectres EELS plasmoniques des composés modèles Li , $\text{Li}_{22}\text{Si}_4$, $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$, Li_7Si_3 , $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ et Si .
D'après Danet et al.²

Les énergies plasmoniques sont déterminées à partir de ces spectres en fittant le signal grâce à la formule de Drude ci-dessous, où $\varepsilon(E)$ est la fonction diélectrique, a est un facteur d'intensité, E_p est la position en énergie, et b est lié à la largeur à mi-hauteur.

$$\text{Formule de Drude : } \text{Im} \left(\frac{-1}{\varepsilon(E)} \right) = \frac{a \cdot b \cdot E \cdot E_p^2}{(E^2 - E_p^2)^2 + (E \cdot b)^2}$$

Cette formule peut permettre une bonne description de la région plasmonique entre 5 et 25 eV. Cependant, dans certains cas, certains pics peuvent apparaître à très faible énergie, typiquement entre 5 et 10 eV, en plus du pic principal. Ces derniers sont dus à des transitions inter-bandes qui ne sont pas prises en compte dans la formule de Drude. Pour limiter leur influence et faciliter le traitement des

spectres, le pic principal est fitté avec la formule de Drude en se limitant à sa partie supérieure². Les valeurs des énergies plasmoniques déterminées de cette manière pour les différents composés modèles de Li_xSi sont présentées dans le Tableau 6.

Composé	Energie plasmonique E_p (eV)
Li	$7,5 \pm 0,1$
$\text{Li}_{22}\text{Si}_4$	$12,74 \pm 0,03$
$\text{Li}_{13}\text{Si}_4$	$12,83 \pm 0,02$
$\text{Li}_{12}\text{Si}_7$	$13,82 \pm 0,04$
Li_7Si_3	$14,21 \pm 0,03$
Si	$16,83 \pm 0,05$

Tableau 6 : Energie plasmonique déterminée expérimentalement pour les différents composés modèles²

A partir de ces résultats, il est possible d'établir une relation entre le taux de lithium x dans l'alliage Li_xSi et la valeur de l'énergie plasmonique E_p en modélisant les données du Tableau 6 par une loi semi-empirique polynomiale du second ordre⁹.

$$x(E_p) = 59,74 - 6,967 E_p + 0,203 E_p^2$$

Ainsi, il est possible en relevant la position d'un pic plasmonique d'un échantillon de silicium lithié de remonter à la composition locale de l'alliage Li_xSi .

Un travail similaire a également été effectué par D. Robert¹⁰ dans le cadre de sa thèse. Les valeurs expérimentales d'énergie plasmonique diffèrent légèrement de celles de Danet *et al.*, ce qui prouve qu'il reste une petite marge d'erreur, probablement due à l'extrême sensibilité des mesures.

III.2.1.2 Précautions particulières pour l'étude des électrodes de batterie Li-ion

Les analyses EELS d'électrodes de batteries lithium-ion couplées au MET peuvent être très pertinentes mais nécessitent de prendre des précautions particulières lors de l'analyse afin d'éviter toute dégradation de l'échantillon. Les matériaux d'électrodes cyclés ou en cours de cyclage sont très sensibles à l'oxygène et à l'humidité et ne doivent donc pas être exposés à l'air avant l'analyse. Les cellules sont donc démontées en boîte à gants et un porte objet spécifique avec un embout rétractable doit être utilisé afin de pouvoir transférer directement la grille supportant le matériau sans passage à l'air. Une photographie de ce porte-objet est présentée ci-dessous.

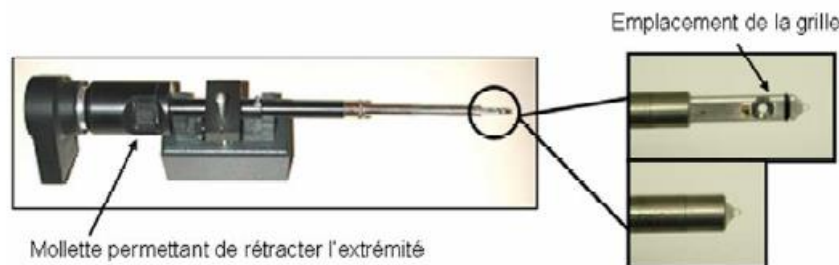


Figure 65 : Porte-objet avec embout rétractable permettant de transférer les échantillons à l'abri de l'air

⁹ Gauthier, M., Danet, J., Lestriez, B., Roué, L., Guyomard, D. & Moreau, P. Nanoscale compositional changes during first delithiation of Si negative electrodes. *J. Power Sources* **227**, 237–242 (2013).

¹⁰ Robert, D., Etude multi-échelle des mécanismes de (dé)lithiation et de dégradation d'électrodes à base de LiFePO_4 et de Silicium pour accumulateurs Li-ion, *Thèse de l'Université de Grenoble* (2013).

Mais des précautions particulières doivent également être prises pour l'analyse une fois l'échantillon installé. Tout d'abord, le lithium est très léger et est facilement déplacé dans le matériau si l'énergie du faisceau électronique est trop importante¹¹. De plus, la SEI contient des composés organiques qui ont également tendance à se dégrader sous le faisceau électronique par effet de radiolyse¹². Ces effets, même s'ils ne peuvent être totalement annihilés, peuvent en pratique être réduits en utilisant un faisceau moins intense, en utilisant une taille de sonde plus importante pour ne pas trop concentrer le faisceau, et en limitant le temps d'irradiation.

La dégradation des composés organiques peut également être limitée en travaillant à la température de l'azote liquide. Cependant, cela nécessiterait l'utilisation d'un porte-objet cryogénique et qui assure également le transfert de l'électrode sans voir l'air. N'ayant pas à notre disposition un tel porte-objet, les analyses ont été effectuées à température ambiante.

III.2.2 Protocole expérimental

Plusieurs échantillons ont été analysés par MET-EELS. Il s'agit de nanofils de silicium obtenus à partir d'une épaisseur de catalyseur de 3 nm et provenant d'une électrode dont le cyclage est interrompu à différents états de charge/décharge au cours du premier cycle.

Le cyclage est effectué face à du lithium métallique avec un électrolyte standard LP30, à régime lent (C/20). Le premier échantillon dont l'analyse sera détaillée par la suite est interrompu à 20 mV. Ce potentiel minimum est maintenu constant jusqu'à ce que le courant soit inférieur à C/100. La capacité chargée pendant cette phase potentiostatique est cependant négligeable (~2% de la capacité totale) donc nous pouvons considérer que le régime de C/20 permet déjà une charge quasi-complète de l'électrode.

Enfin, trois autres échantillons ont été analysés avec une interruption du cyclage au cours de la première lithiation, aux potentiels de 190, 130 et 70 mV qui correspondent à des états partiellement lithiés.

La cellule est ensuite démontée et l'électrode rincée avec le DMC. Une partie de l'échantillon est récupéré sur la grille TEM par simple frottement de la grille sur la surface préalablement grattée au scalpel. Ceci est effectué en boîte à gants afin d'éviter tout contact de l'électrode avec l'air. La grille est ensuite installée sur le porte échantillon de transfert évoqué précédemment (*cf.* Figure 65) qui permet d'isoler l'échantillon et qui est d'abord pompé sous vide ($\sim 10^{-5}$ mbar) pendant plusieurs minutes avant introduction dans le microscope afin d'éliminer l'argon contenu dans le porte-objet et d'éviter une entrée de gaz dans la colonne du microscope. Ainsi, à aucun moment l'échantillon n'a été en contact avec l'air avant l'analyse. Contrairement aux échantillons préparés pour la RMN, l'électrode n'est pas séchée en Büchi car l'étape de mise sous vide du porte-objet permet d'éliminer les éventuelles traces de liquide.

Concernant les paramètres d'acquisition utilisés pour les analyses EELS, la taille de la sonde utilisée est d'environ 50 nm et la tension d'accélération du faisceau d'électrons est de 100 kV. Le temps d'acquisition de chaque spectre est de 100 ms et pour chaque nanofil étudié, 50 spectres sont enregistrés à la suite, pendant que l'échantillon est progressivement déplacé afin d'enregistrer les spectres EELS le long du diamètre du nanofil. Ceci permet d'une part d'observer l'homogénéité de la lithiation dans le cœur et sur la surface des nanofils, et d'autre part, de limiter le temps d'exposition de

¹¹ Egerton, R.F., McLeod, R., Wang, F., Malac, M., Basic questions related to electron-induced sputtering in the TEM, *Ultramicroscopy*, **110**, 991-997 (2010).

¹² R.F. Egerton, Control of radiation damage in the TEM, *Ultramicroscopy*, **127**, 100-108 (2013).

ces zones à la sonde. La dispersion lors de chaque analyse est proche de 0,1 eV/pixel et la résolution en énergie d'environ 0,8 eV.

III.2.3 Résultats de l'analyse MET-EELS des nanofils de silicium

III.2.3.1 Dégradation de l'échantillon sous faisceau

Comme spécifié précédemment, les composés lithiés et la SEI sont sensibles sous faisceau et ont tendance à se dégrader. Ainsi, en utilisant un faisceau trop intense pour l'analyse d'un nanofil de silicium lithié, une nette diminution du diamètre est observée, de 108 à 70 nm (cf. Figure 66a-b). Par ailleurs, lors d'une observation prolongée de l'électrode sous un faisceau électronique trop intense, une dégradation de la SEI est observée, comme illustré sur la Figure 66c).

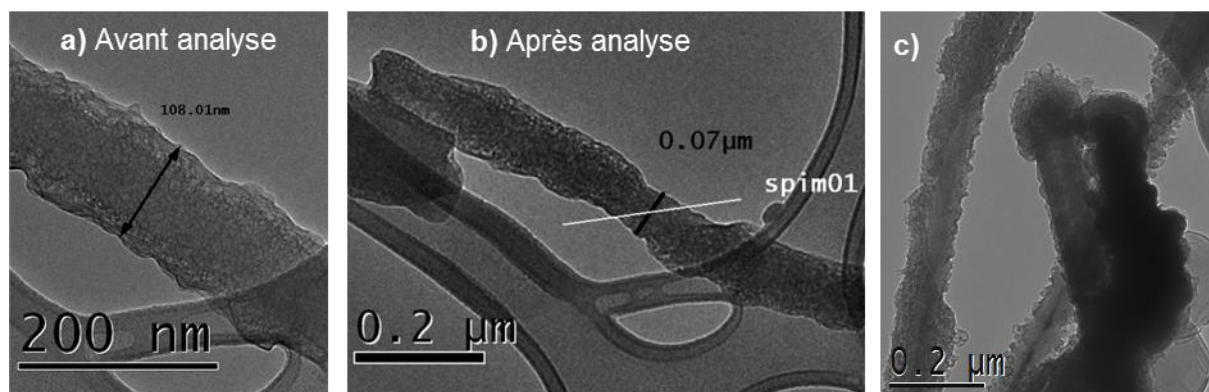


Figure 66 : (a). Nanofil de silicium lithié avant analyse EELS. (b) Dégradation de l'échantillon sous un faisceau électronique trop intense et (c) dégradation de la SEI lors d'une observation prolongée.

En réduisant considérablement l'intensité jusqu'à une valeur de 0,5 pA (les observations d'échantillons non sensibles sont habituellement effectuées avec une intensité de 70 pA), la dégradation de l'échantillon peut être évitée. Pour s'en assurer, une image est prise avant et après analyse pour chaque nanofil étudié. Un exemple est illustré sur la Figure 67. Les traits blancs labélisés spim 01 à 03 matérialisent les endroits où l'analyse EELS a été effectuée en déplaçant l'échantillon le long du diamètre du nanofil pendant l'acquisition. Aucune variation du diamètre du nanofil n'est observée ici.

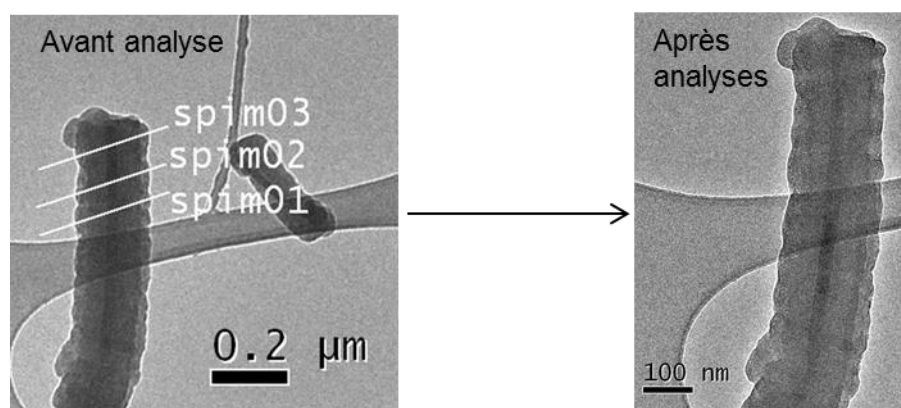


Figure 67 : Image MET d'un nanofil étudié, avant l'analyse EELS (à gauche) et après les analyses (à droite)

III.2.3.2 Etude de la première lithiation des nanofils de silicium par MET-EELS

Exemple détaillé de l'électrode de nanofils de silicium lithiée jusqu'à 20 mV

- Images MET

Quelques images MET représentatives de nanofils de silicium lithiés jusqu'à 20 mV sont présentées sur la Figure 68. Une structure de type cœur-coquille est clairement identifiée pour ces nanofils, avec trois types de contrastes différents. Des nanofils cyclés dans les mêmes conditions ont également été observés dans un autre microscope électronique, avec un faisceau légèrement plus intense, ce qui permet d'améliorer le contraste, et en utilisant le mode diffraction permettant de vérifier la cristallinité des nanofils. L'image correspondante est présentée sur la Figure 68c).

Le diffractogramme montre que le nanofil a une structure amorphe mais conserve malgré tout une partie cristalline. Il s'agit vraisemblablement d'un cœur de Si cristallin non lithié. Un mince filament de contraste plus foncé est effectivement observé sur les images MET au centre des nanofils. L'alliage Li_xSi amorphe est ensuite visible de part et d'autre de ce cœur cristallin. Enfin, on retrouve la couche de SEI de quelques nanomètres d'épaisseur sur la surface des nanofils.

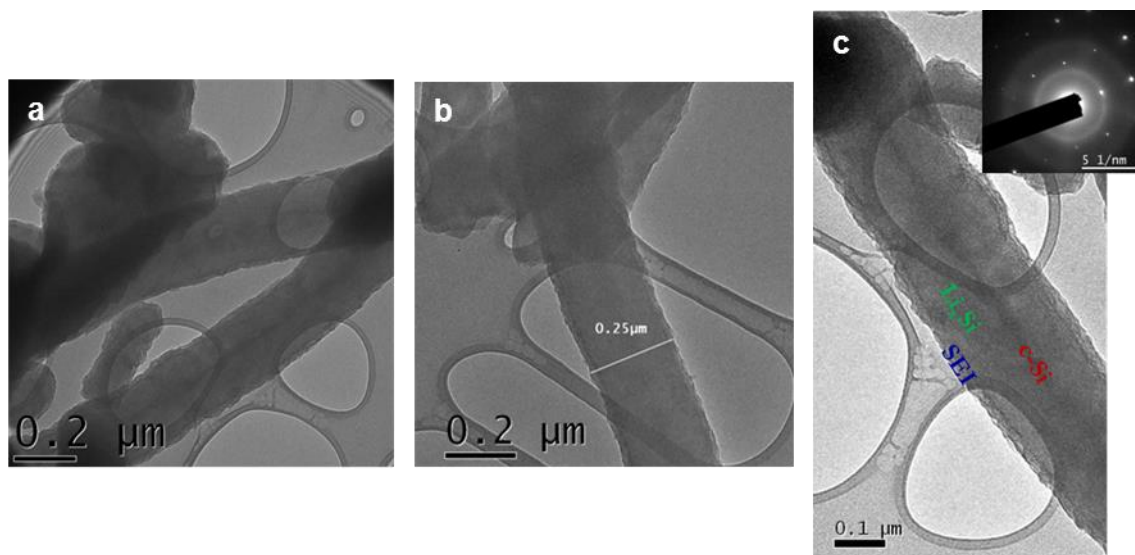


Figure 68 : Images MET de nanofils de silicium après lithiation à C/20 jusqu'à 20 mV. Le diffractogramme correspondant à l'image c est présenté en insert.

- Analyse des spectres EELS

Un exemple des spectres obtenus le long du diamètre de l'un des nanofils pour l'électrode lithiée jusqu'à 20 mV est présenté sur la Figure 69b) ci-dessous. Le nanofil correspondant est celui de la Figure 69a). Ici encore, le trait blanc matérialise le passage de la sonde, de A à B. Pour chaque série d'analyse, 50 spectres sont enregistrés. Cependant, la sonde est initialement positionnée en dehors du nanofil et le déplacement de l'échantillon est fait manuellement donc la vitesse de balayage peut sensiblement varier d'une fois sur l'autre. Ceci explique que le nombre de spectres présentés varie selon les cas. Par ailleurs, il faut noter qu'afin de limiter le bruit des spectres, ces derniers correspondent généralement à une moyenne de deux spectres sur deux points consécutifs. Enfin, chaque spectre est présenté après soustraction du fond noir, correction du gain, et réaligement et calibration (0,1 eV/pixel). Par contre, le signal n'est pas déconvolué par le zéro-loss ni par les pertes multiples donc les intensités des pics ne seront pas commentées dans cette thèse.

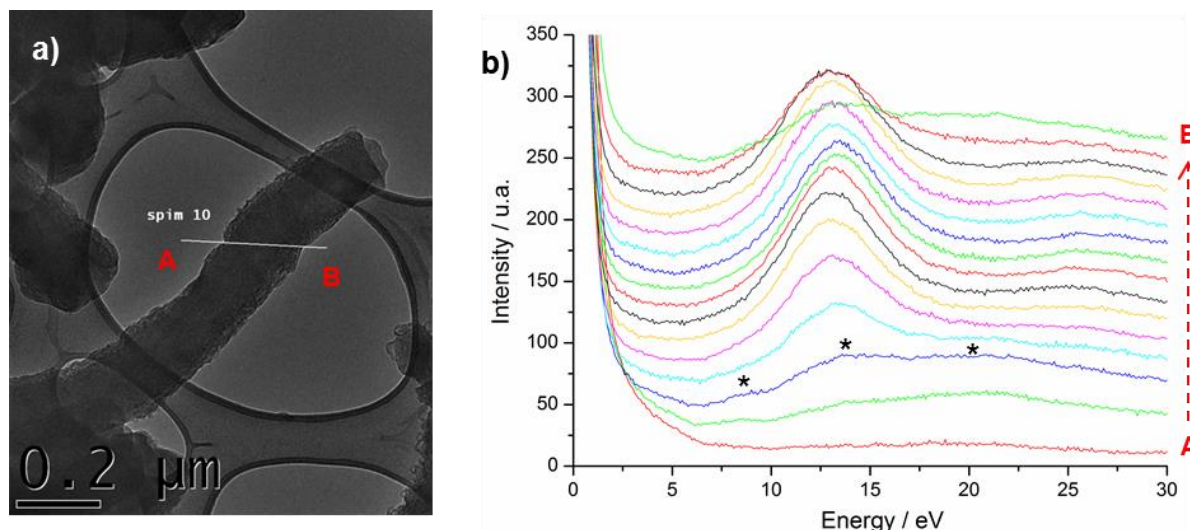


Figure 69 : (a) Image MET d'un nanofil lithié jusqu'à 20 mV et analysé par EELS entre le point A et le point B. (b) Spectres EELS correspondants.

Sur la partie centrale du nanofil, un pic unique est observé avec un maximum situé autour de 13 eV. On retrouve les pertes multiples correspondantes pour une énergie deux fois plus grande. La détermination exacte de l'énergie plasmonique sera détaillée par la suite. En revanche, pour les spectres enregistrés sur les bords de l'échantillon, deux pics supplémentaires sont clairement visibles, identifiés par les astérisques sur le troisième spectre (en bleu foncé) de la Figure 69b). Ce spectre est reproduit sur la Figure 70 avec une échelle verticale plus large pour mieux visualiser ces différents pics.

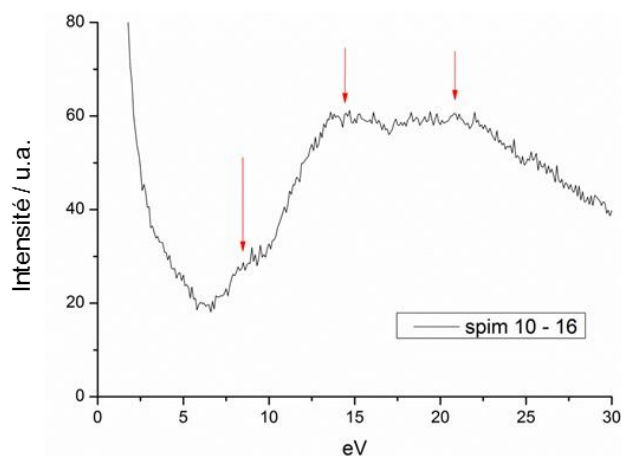


Figure 70 : spectre EELS enregistré sur les bords d'un nanofil de silicium lithié (zoom du troisième spectre de la Figure 69b)

Le pic principal, situé à une énergie intermédiaire autour de 15 eV, est le pic correspondant à l'alliage Li_xSi dont l'analyse sera détaillée par la suite. Un petit pic est situé vers 8-9 eV. Un pic similaire a déjà été observé dans la littérature au niveau d'une interface entre le silicium et l'oxyde SiO_2 ¹³. Une simulation est effectuée à l'aide de programmes calculant l'interaction d'un électron avec des milieux diélectriques¹⁴ en prenant par exemple la situation d'un nanofil recouvert d'une couche

¹³ Moreau, P., Brun, N., Walsh, C.A., Colliex, C., Howie A., Relativistic effects in electron-energy-loss spectroscopy observations of the Si/SiO₂ interface plasmon peak, *Phys. rev. B*, **56**, 6774-6781 (1997).

¹⁴ Walsh, C. A., Computer Programs for the Calculation of Electron Energy-Loss Spectra from Interfaces Between Dielectric Media, Cavendish Laboratory, Cambridge, (1992).

d'oxyde (cf. Figure 71a). Les fonctions diélectriques nécessaires à ces programmes ont été calculées à l'aide du programme WIEN2k^{15,2}. Par simplification, la simulation est effectuée pour un faisceau d'électrons parallèle à l'axe du nanofil, et non perpendiculaire comme c'est le cas lors de l'analyse du nanofil dans le MET. Le nanofil est soit en silicium, soit en alliage $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$, avec un rayon $r_1 = 10$ nm et possède dans les deux cas une fine couche de SiO_2 de 2 nm, soit un rayon total de 12 nm.

Lorsque le faisceau passe à une distance x_0 inférieure à r_1 par rapport à l'axe du nanofil, c'est-à-dire à l'intérieur du cœur en silicium (Figure 71b) ou en alliage (Figure 71c), c'est le signal du matériau correspondant qui est observé, à 17 eV pour le silicium et à 13,1 eV pour le $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$. Lorsque le faisceau passe sur l'interface ($x_0 = r_1$) ou à l'intérieur de la coquille en SiO_2 , un petit pic correspondant au plasmon d'interface est observé en dessous de 10 eV, tout comme sur les spectres enregistrés à la surface des nanofils cyclés. Dans le cas d'un nanofil de silicium, ce plasmon d'interface est situé à environ 9 eV. Son énergie est légèrement plus faible dans le cas d'un nanofil de $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$, avec un maximum plutôt situé vers 7-8 eV.

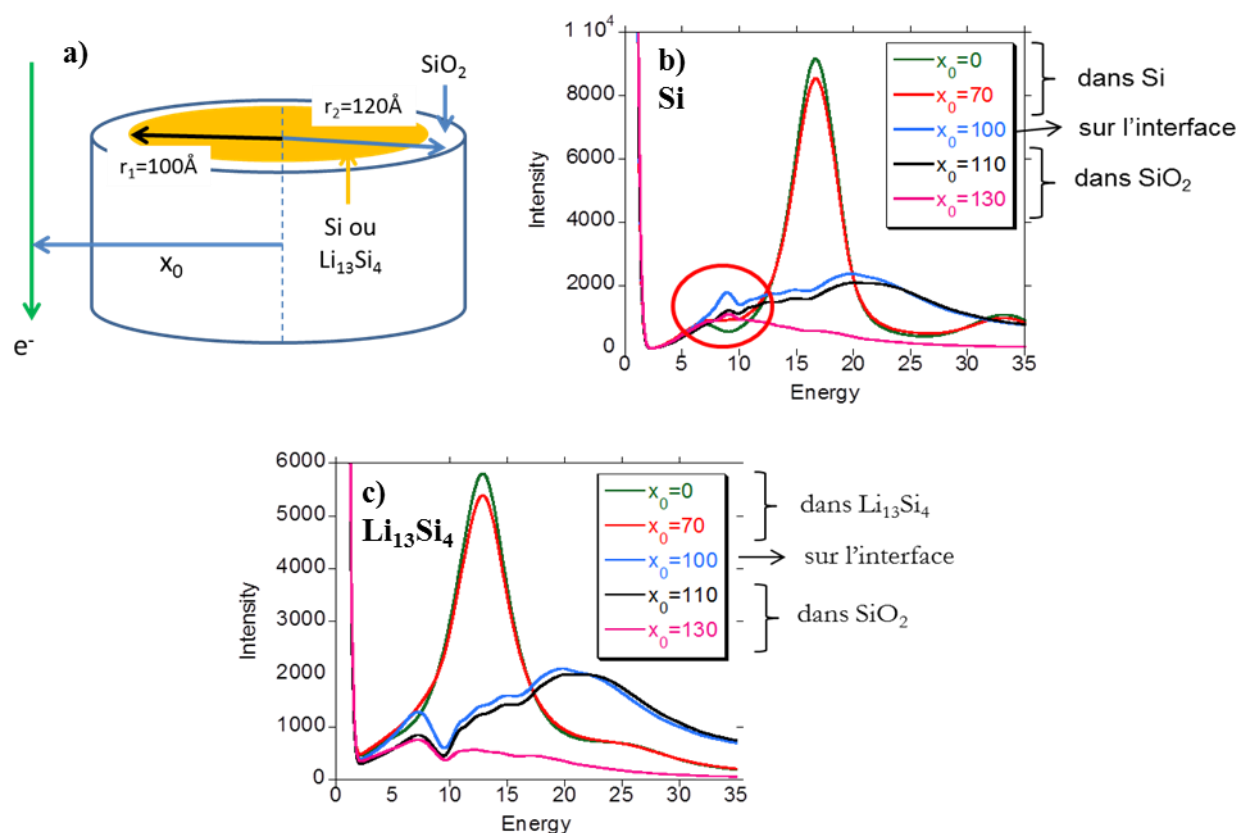


Figure 71 : Simulation des spectres EELS avec les fonctions diélectriques, calculées avec le programme WIEN2k. Configuration utilisée pour la simulation (a) et spectres EELS obtenus pour différentes positions du faisceau électronique pour un nanofil de silicium (b) ou pour un nanofil de $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$ (c) recouvert de SiO_2 .

¹⁵ Blaha, P., Schwarz, K., Madsen, G. K. H., Kvasnicka D., Luitz, J., WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, ed. K. Schwarz, Techn.Universitat Wien, Austria, (2001).

Philippe *et al.*¹⁶ ont par ailleurs mis en évidence par XPS l'existence du composé Li_4SiO_4 en surface lors de la lithiation de nanoparticules de silicium. Ce composé serait issu de la réaction de l'oxyde de surface avec le lithium selon la réaction suivante



Un spectre EELS de faible énergie enregistré par D. Robert dans le cadre de sa thèse¹⁰ a été attribué à ce composé, en se basant notamment sur les pertes de cœur correspondantes. Ce plasmon est un large pic situé vers 20 eV, avec deux petits épaulements, vers 13 eV et vers 6-7 eV. Ces énergies ne correspondent pas tout à fait au pic observé à la surface des nanofils de silicium. Ce dernier est en effet plutôt situé vers 8-9 eV, et correspondrait donc plutôt à l'influence d'une couche de SiO_2 à la surface du nanofil de silicium lithié. On peut cependant envisager que le Li_4SiO_4 mis en évidence par Philippe *et al.* et D. Robert soit effectivement formé mais qu'il se décompose rapidement en $\text{SiO}_2 + \text{Li}_2\text{O}$. Cette hypothèse de la décomposition du Li_4SiO_4 avait déjà été formulée par M. Gauthier dans sa thèse¹⁷ pour expliquer que le spectre EELS des pertes de cœur du Li_4SiO_4 soit identique à celui du SiO_2 .

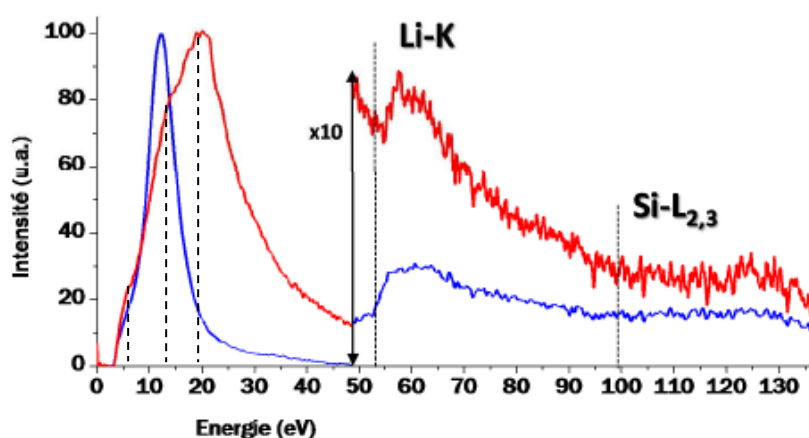


Figure 72 : Spectre EELS expérimental des pertes faibles du composé Li_4SiO_4 ¹⁰ (en rouge). Le spectre bleu est celui de $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$.

D'après la Figure 71, l'influence de la couche de SiO_2 sur le nanofil se manifeste aussi par un large pic autour de 20 eV, ce qui peut expliquer qu'on retrouve ce signal sur les spectres enregistrés à la surface des nanofils. Par ailleurs, on sait que les composés de la SEI, issus de la dégradation de l'électrolyte, sont également présents à la surface des nanofils. Différents composés connus pour être présents dans la SEI formée avec le LP30 (EC/DMC + LiPF_6 1M) ont été précédemment analysés par EELS. Ainsi les spectres des pertes faibles de Li_2CO_3 ¹⁷ ou encore de LiF et Li_2O ¹⁸ ont été enregistrés et sont présentés sur la Figure 73. On peut noter que le spectre de Li_2CO_3 possède également un large pic autour de 20 eV. Le spectre de Li_4SiO_4 est également représenté sur la même figure et est identique à celui de Li_2CO_3 . Cette similitude a été attribuée au fait que ce composé commercial contient des impuretés de Li_2CO_3 , mises en évidence par EDX, et que la sonde était justement positionnée sur l'une de ces impuretés au moment de l'analyse et non sur le matériau visé. D'autres composés carbonés issus de la dégradation du solvant de l'électrolyte sont également présents dans la SEI. Le carbone

¹⁶ Philippe, B., Dedryvère, R., Allouche, J., Lindgren, F., Gorgoi, M., Rensmo, H., Gonbeau, D., Edström, K., Nanosilicon Electrodes for Lithium-Ion Batteries: Interfacial Mechanisms Studied by Hard and Soft X-ray Photoelectron Spectroscopy, *Chem. Mater.*, **24**, 1107-1115 (2012).

¹⁷ Gauthier, M., Électrodes négatives à base de silicium pour accumulateurs au lithium : mécanisme réactionnel à l'échelle nanométrique et optimisation des performances, *Thèse de l'Université de Nantes et de l'Université de l'INRS de Montréal* (2013)

¹⁸ Mauchamp, V., La spectroscopie de perte d'énergie des électrons appliquée aux batteries au lithium : expériences et simulations au seuil K du lithium, *Thèse de l'Université de Nantes* (2006).

ayant un plasmon à 20 eV, on peut supposer que c'est également l'ordre de grandeur du plasmon de ces composés. Ainsi, le signal observé à 20 eV peut être attribué aux différents composés surfaciques tels que l'oxyde de silicium ou les composés carbonés de la SEI.

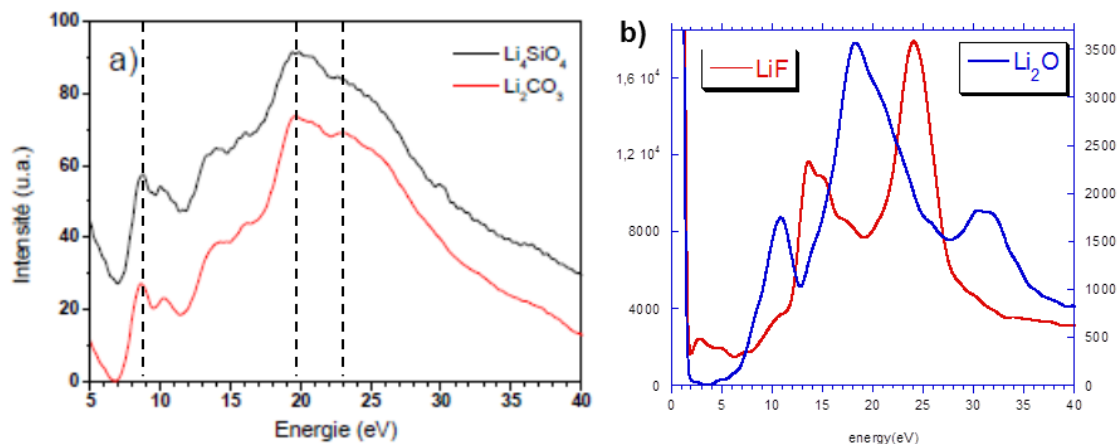


Figure 73 : Spectres EELS expérimentaux des pertes faibles (a) du composé Li_2CO_3 ¹⁷ et (b) des composés LiF et Li_2O ¹⁸.

Sur certains échantillons de nanofils de silicium analysés, deux petits pics sont clairement discernables au sein de ce large signal. Deux exemples sont illustrés ci-dessous sur la Figure 74. Ces deux spectres ont été enregistrés en deux positions diamétralement opposées de la surface d'un même nanofil. La position en énergie de ces deux pics est d'environ 19,5 eV pour le premier, et d'environ 22 eV pour le second. Ces deux valeurs sont très proches de celles des deux pics identifiés sur le spectre du composé commercial Li_2CO_3 (cf. Figure 73a). Même si la correspondance n'est pas parfaite, on peut en déduire qu'il s'agit probablement d'un composé proche de Li_2CO_3 comme un carbonate avec une petite chaîne carbonée par exemple. Des composés de type carbonate sont d'ailleurs connus pour être présent dans la SEI formée avec ce type d'électrolyte^{19,20}.

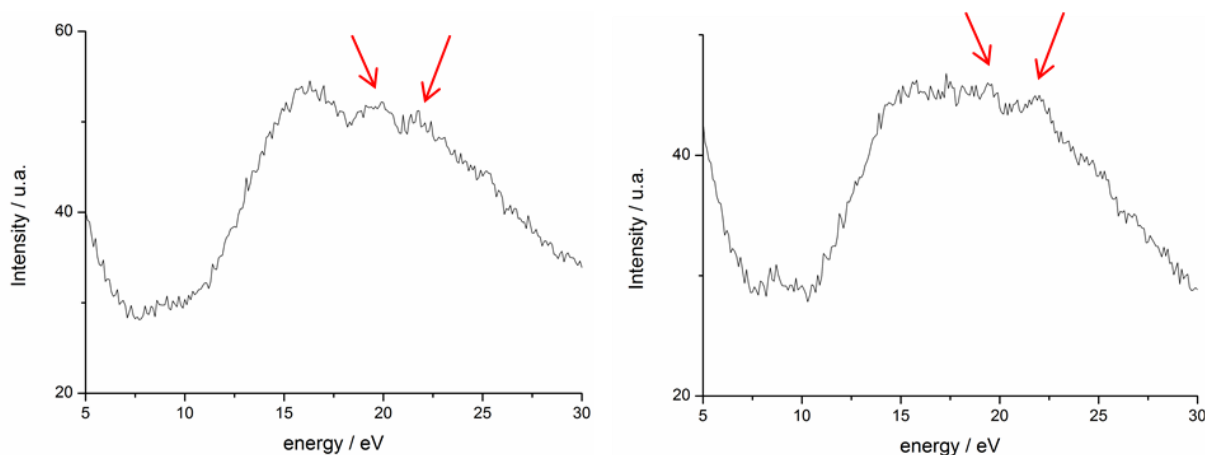


Figure 74 : exemples de spectres EELS de pertes faibles enregistrés à la surface des nanofils, dans la couche de SEI

¹⁹ Chan, C. K., Ruffo, R., Hong, S. S. & Cui, Y. Surface chemistry and morphology of the solid electrolyte interphase on silicon nanowire lithium-ion battery anodes. *J. Power Sources* **189**, 1132–1140 (2009).

²⁰ Agubra, V. a. & Fergus, J. W. The formation and stability of the solid electrolyte interface on the graphite anode. *J. Power Sources* **268**, 153–162 (2014).

- Détermination de l'énergie des pics plasmoniques

Les positions en énergie des pics plasmoniques sont déterminées par un fit de la partie supérieure du signal en utilisant la formule de Drude². Seule la partie supérieure du pic est utilisée pour faciliter les analyses, à cause de la présence éventuelle des pics supplémentaires autour de 10 et 20 eV qui ne sont pas pris en compte par la formule de Drude. Un exemple est représenté sur la Figure 75 pour deux spectres enregistrés le long du diamètre d'un nanofil lithié jusqu'à 20 mV. Il s'agit de l'exemple du nanofil dont l'image MET est représentée sur la Figure 69a).

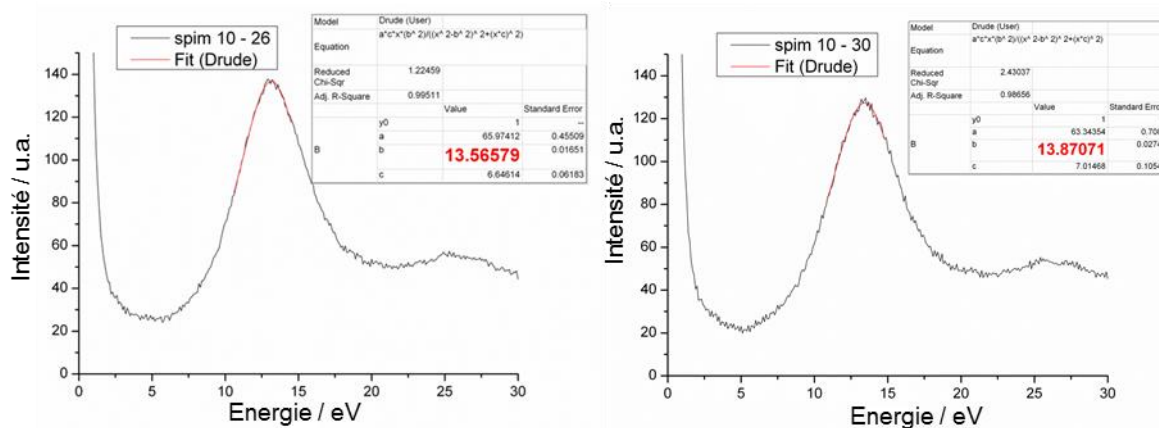


Figure 75 : Fit des pics plasmoniques à l'aide de la formule de Drude. Exemple de deux spectres obtenus le long du diamètre d'un nanofil lithié jusqu'à 20 mV. La valeur de l'énergie plasmonique E_p est la valeur du paramètre b , affichée en rouge.

Comme on peut le voir sur la Figure 75, les valeurs de E_p , affichées ici en rouge peuvent varier légèrement d'un spectre à l'autre. Le même traitement est effectué sur tous les spectres enregistrés et les valeurs d'énergies ainsi obtenues sont reportées sur le graphe de la Figure 76 en fonction de la position de la sonde sur le nanofil, les extrémités A et B correspondant à celles affichées sur la Figure 69a). Ce graphe confirme qu'il existe une inhomogénéité de la valeur de l'énergie des pics plasmoniques le long du diamètre d'un nanofil. La tendance observée est que la valeur de E_p est plus élevée au centre ainsi que sur les bords du nanofil.

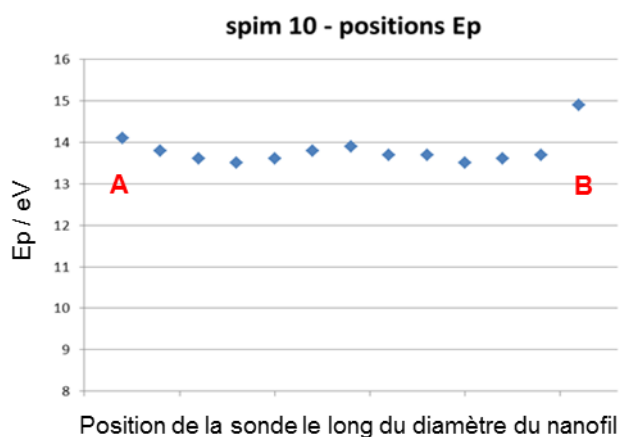


Figure 76 : Energie plasmonique en fonction de la position de la sonde le long du diamètre d'un nanofil lithié jusqu'à 20 mV.

Le même travail de relevé des énergies des pics plasmoniques a été effectué sur différents nanofils provenant du même échantillon. Plusieurs exemples sont illustrés sur la Figure 77 avec l'image MET du nanofil étudié et les valeurs d'énergies des pics plasmoniques correspondantes. La

remontée des valeurs sur le centre et les bords du nanofil est une tendance que l'on retrouve bien sur tous les nanofils étudiés donc on peut en déduire que ce n'est pas simplement dû à une imprécision dans le fit des spectres. De plus, on retrouve bien les mêmes valeurs minimales de part et d'autre de l'axe central. Etant donné que le déplacement de l'échantillon se fait manuellement, il est possible que sur certains nanofils, la vitesse de déplacement ne soit pas homogène et donc que le nombre de spectres enregistrés sur les différentes portions du nanofil varie. Ceci expliquerait la dissymétrie observée sur certains graphes pour les valeurs des E_p , notamment sur celui de la Figure 77b).

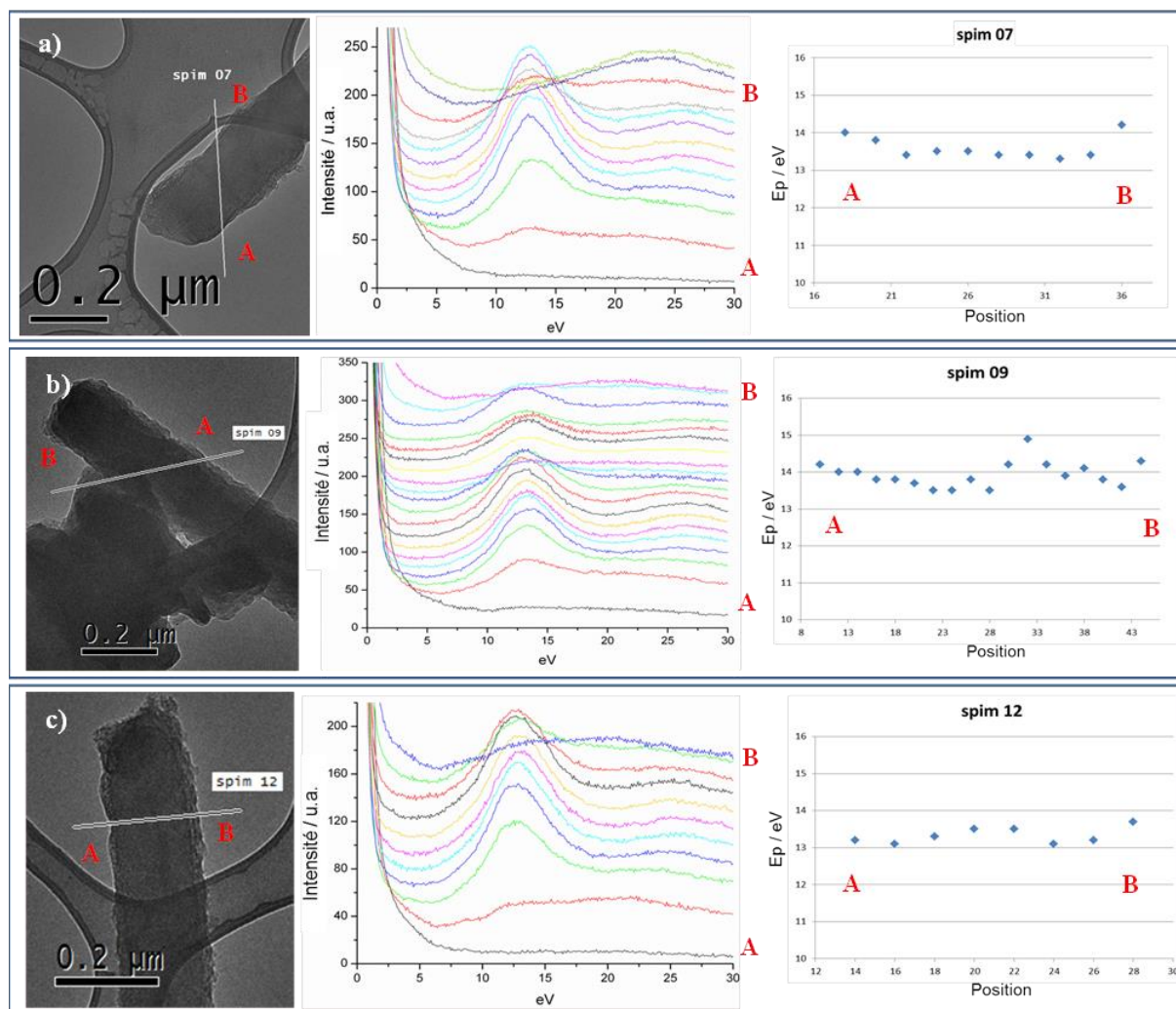


Figure 77 : (a-c) Autres exemples d'analyses de nanofils de silicium lithiés jusqu'à 20 mV par spectroscopie EELS. Image MET du nanofil étudié (colonne de gauche), spectres EELS de faible énergie enregistrés (colonne du milieu), et valeurs des énergies plasmoniques en fonction de la position de la sonde le long du diamètre du nanofil (colonne de droite).

Pour expliquer ces variations de la position en énergie des pics plasmoniques le long du diamètre des nanofils, les valeurs de la largeur à mi-hauteur des pics plasmoniques ont également été relevées pour plusieurs nanofils. Deux exemples sont donnés sur la Figure 78 ci-dessous. On s'aperçoit que globalement, les augmentations des valeurs de E_p correspondent à des augmentations des largeurs des pics correspondants.

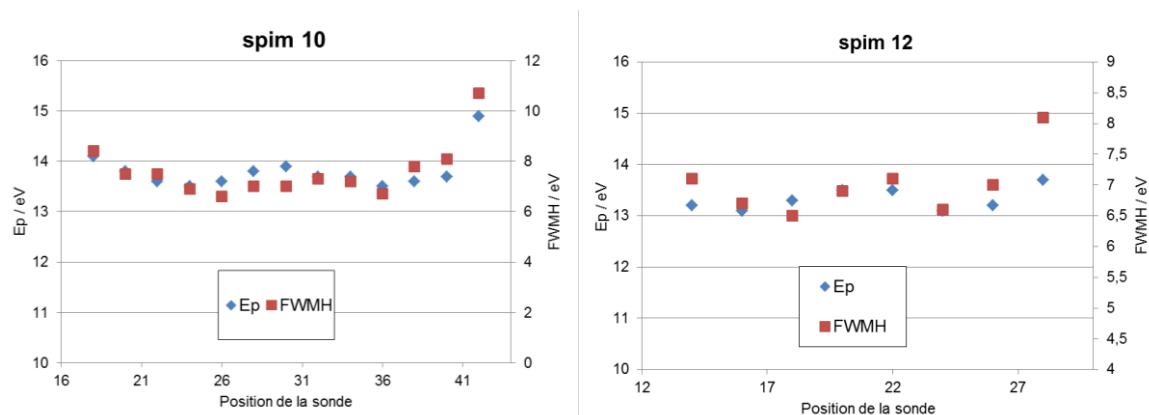


Figure 78 : Evolution de l'énergie plasmonique E_p et de la largeur à mi-hauteur FWHM le long du diamètre de deux nanofils lithiés jusqu'à 20 mV.

L'influence de la largeur des pics sur la détermination de l'énergie E_p a été vérifiée grâce à une simple simulation. Pour cela, deux pics plasmoniques ayant le même maximum mais avec deux largeurs à mi-hauteur différentes ont été tracés et l'énergie plasmonique a été déterminée dans les deux cas grâce à la formule de Drude. Le résultat est présenté dans la Figure 79. Pour le pic le plus fin (FWHM = 6), une énergie de 12,8 eV est ainsi déterminée, tandis qu'une énergie de 13,1 eV est déterminée pour le pic le plus large (FWHM = 8). Ceci confirme la corrélation entre la largeur du pic et la valeur de l'énergie plasmonique.

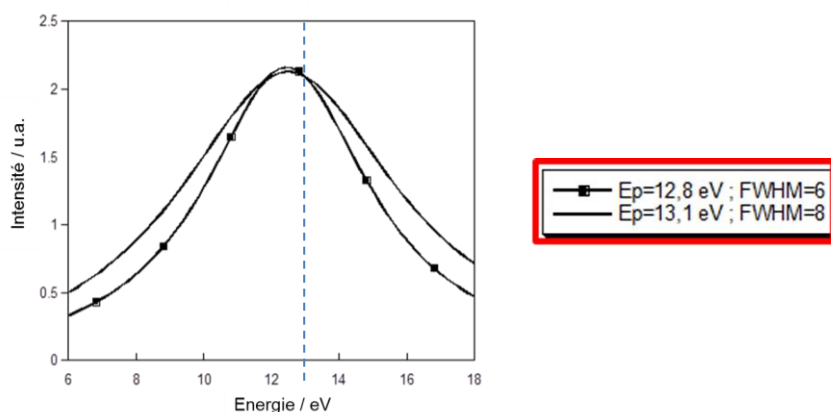


Figure 79 : Spectres simulés. Influence de la largeur du pic sur la détermination de l'énergie plasmonique.

Le fait que les pics soient plus larges au niveau de la surface et du centre des nanofils, pourrait simplement être lié à une différence d'homogénéité dans la composition du matériau traversé par le faisceau électronique. Comme on a pu le voir sur la Figure 68c), les nanofils lithiés présentent une structure de type cœur-coquille avec un cœur de silicium cristallin, recouvert de l'alliage Li_xSi , lui-même recouvert d'une couche surfacique (SEI/oxyde de silicium). Un schéma simplifié de cette structure est tracé en coupe transversale sur la Figure 80, l'échelle n'étant pas forcément respectée pour les différentes épaisseurs. Dans le microscope, le faisceau électronique arrive perpendiculairement à l'axe des nanofils. Il est ici matérialisé par les traits gris sur le schéma. On peut alors voir les différents matériaux traversés en fonction de la position de la sonde. A l'extrême surface des nanofils, pour la position numérotée 1 sur le schéma, la sonde ne passe que sur la couche surfacique donc un large pic à 20 eV est obtenu. Pour la position n°3, qui correspond au minimum d'énergie du pic plasmonique, la composition du matériau traversé est globalement plus homogène, ce qui peut expliquer que les pics soient plus fins. Enfin, pour les positions 2 et 4, différents matériaux de

compositions différentes sont traversés par le faisceau électronique dans des proportions significatives, ce qui explique probablement que le plasmon résultant soit plus large et donc que la valeur de la position en énergie augmente légèrement par rapport à la position 3. En conséquence, c'est l'énergie minimale relevée sur le nanofil qui sera considérée pour déterminer la composition de l'alliage. Ces variations de largeur du pic n'ont pas été observées par Danet *et al.* Cela peut être dû au fait qu'il s'agissait de silicium micrométrique donc le cœur du matériau, trop épais, ne pouvait pas être analysé par EELS et les spectres ont tous été enregistrés à une faible distance de la surface où la composition est plus homogène.

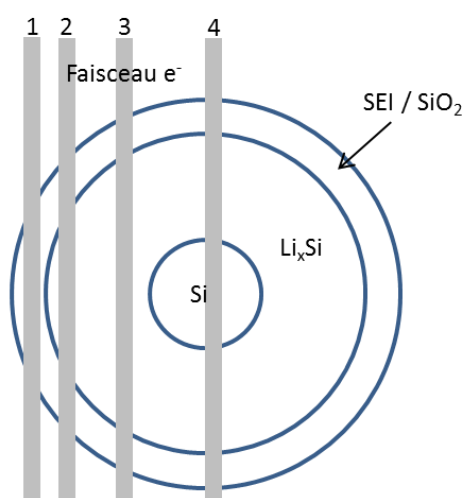


Figure 80 : Schéma en coupe transversale d'un nanofil de silicium lithié mais présentant toujours un cœur de silicium cristallin

Les valeurs minimales de E_p pour cet échantillon lithié jusqu'à 20mV sont comprises entre 13,1 et 13,5 eV. D'après l'équation polynomiale évoquée précédemment, reliant le taux de lithium x dans Li_xSi et la valeur de E_p ($x(E_p) = 59,74 - 6,967 E_p + 0,203 E_p^2$), cela correspondrait à un taux de lithium compris entre 2,7 et 3,1. Etant donné que l'électrode a été lithiée à bas potentiel à un régime très lent, on s'attendrait plutôt à un taux de lithium proche de la composition théorique maximale $Li_{15}Si_4$, c'est-à-dire un x compris entre 3,5 et 4. Ce sont d'ailleurs ces ordres de grandeur de valeurs qui avaient été observées par Danet *et al.*, avec une position en énergie du pic plasmonique autour de 12,8 eV pour une électrode complètement lithiée. Il faut noter que les pics les plus fins obtenus ici pour les électrodes de nanofils de silicium lithiés restent malgré tout un peu plus larges ($FWHM \sim 6,5$ eV) que ceux obtenus par Danet *et al.* ($FWHM < 6$ eV), ce qui peut expliquer en partie la valeur légèrement plus élevée de la position en énergie du pic plasmonique.

Analyses d'électrodes de nanofils de silicium en cours de lithiation

Afin de mieux comprendre les mécanismes d'insertion du lithium dans cette électrode de nanofils de silicium, plusieurs électrodes avec des taux de lithiation intermédiaires ont également été analysées par spectroscopie EELS. Après un début de lithiation à C/20, les trois échantillons ont été respectivement interrompus aux potentiels de 190 mV, 130 mV, et 70 mV. Cette partie présente les résultats de ces analyses MET-EELS.

- *Electrode de nanofils de silicium interrompue à 190 mV*

Le premier échantillon étudié en cours de lithiation est interrompu au potentiel de 190 mV soit peu après le début du plateau d'insertion du silicium. La capacité chargée sur ce plateau correspond à un x de 0,5. Deux exemples d'images MET de nanofils issus de cette électrode sont présentés sur la Figure 81. A ce stade du cyclage, on peut remarquer que la quasi-totalité des nanofils sont bien recouverts d'une couche de SEI. Certains nanofils sont encore clairement cristallins et n'ont donc pas encore réagi avec le lithium, comme par exemple celui représenté sur la Figure 81b) qui présente un contraste de diffraction caractéristique d'une structure cristalline. Si la lithiation a été amorcée, ce n'est donc pas encore le cas sur tous les nanofils. Il n'est pas possible avec ces seules images de conclure sur l'état de cristallinité de tous les nanofils et il est difficile d'effectuer (sans dégradation supplémentaire de l'échantillon) l'étude en diffraction en même temps que les acquisitions EELS car ceci nécessiterait de longues et importantes modifications des réglages au niveau du microscope et du faisceau électronique.

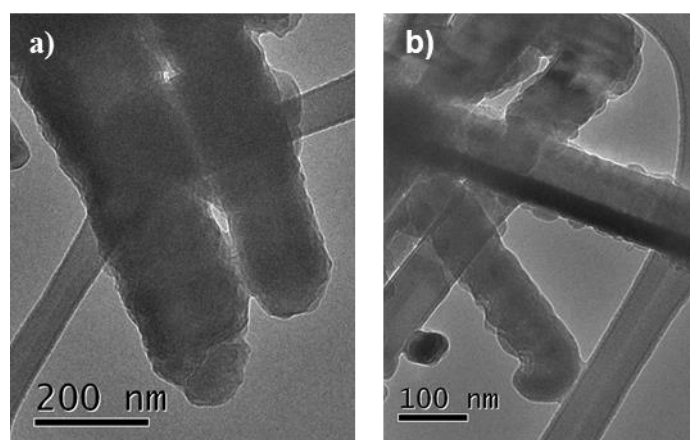


Figure 81 : Images MET de nanofils de silicium lithiés face à Li métal jusqu'à 190 mV.

Un exemple d'analyse EELS effectuée sur l'un des nanofils de cet échantillon est présenté sur la Figure 82, avec l'image MET du nanofil correspondant sur laquelle on peut voir le chemin suivi par la sonde, les spectres EELS de pertes faibles enregistrés, et le relevé des valeurs de l'énergie des pics plasmoniques en fonction de la position de la sonde. Contrairement au cas de l'échantillon lithié jusqu'à 20 mV détaillé précédemment, il n'y a ici quasiment pas de variation de la valeur de l'énergie des pics plasmoniques en se déplaçant sur le nanofil. La valeur de cette énergie est comprise entre 16,8 et 17 eV ce qui correspond au signal du silicium. Un grand nombre de nanofils a ainsi été analysé et les mêmes énergies sont retrouvées dans tous les cas, ce qui signifie qu'il s'agit toujours de silicium.

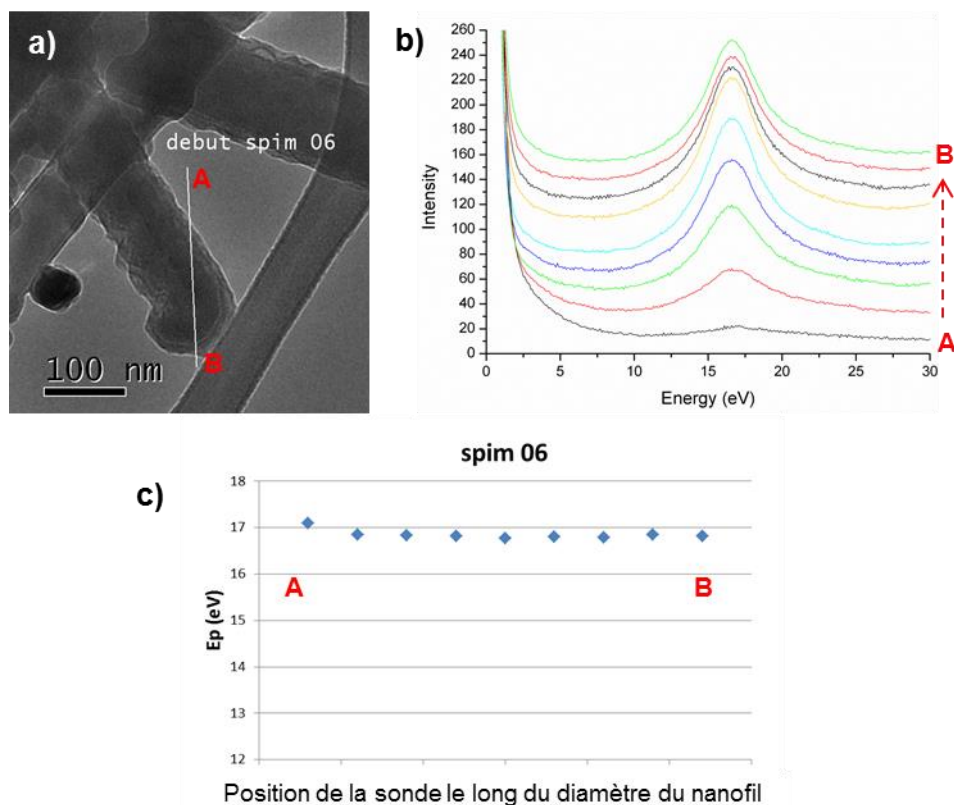


Figure 82 : Exemple d'analyse d'un nanofil de silicium lithié jusqu'à 190 mV par spectroscopie EELS. Image MET du nanofil étudié (a), spectres EELS de faible énergie enregistrés (b), et valeurs des énergies plasmoniques en fonction de la position de la sonde sur le nanofil (c).

Cependant, même si les énergies déterminées par un fit de la partie supérieure du pic plasmonique sont identiques, il faut quand même noter qu'une allure différente est observée pour les spectres enregistrés vers la surface des nanofils. En effet, contrairement à ceux enregistrés au centre des nanofils, ces derniers comprennent plusieurs petits pics secondaires. Un exemple de ce type de spectre est reporté sur la Figure 83a) pour pouvoir dilater l'échelle verticale et mieux visualiser les différents pics. Le premier pic secondaire est situé vers 8 eV, tout comme ce qui a déjà été observé précédemment sur l'électrode lithiée à 20 mV et attribué à l'influence de l'interface avec l'oxyde de silicium.

Un second pic est observé vers 12 eV. Cette valeur d'énergie pourrait laisser penser qu'il s'agit d'alliage Li_xSi . Le fait qu'il n'apparaisse qu'en tant que petit épaulement et non comme le pic principal pourrait alors s'expliquer par la grande taille de la sonde (50 nm) qui passerait donc à la fois sur du silicium non lithié et sur une faible épaisseur d'alliage Li_xSi , ce qui mènerait à une superposition des deux signaux correspondants. Une autre hypothèse est cependant à prendre en compte. Toujours en considérant que la grande taille de la sonde entraîne la superposition de plusieurs signaux, la simulation du spectre d'un nanofil de silicium recouvert de SiO_2 , présentée sur la Figure 71, est reprise en superposant un spectre venant d'électrons passant à l'intérieur de la couche de SiO_2 ($x_0 = 110 \text{ \AA}$) avec celui venant d'électrons passant dans le silicium ($x_0 = 70 \text{ \AA}$). Le spectre résultant est présenté sur la Figure 83b) ci-dessous. Il présente beaucoup de similitudes avec celui enregistré expérimentalement. Les différences pourraient simplement être dues au fait que le calcul n'est pas relativiste alors que les électrons le sont et que le faisceau d'électrons utilisé pour cette simulation est parallèle à l'axe du nanofil, et non perpendiculaire comme lors de l'analyse dans le microscope électronique.

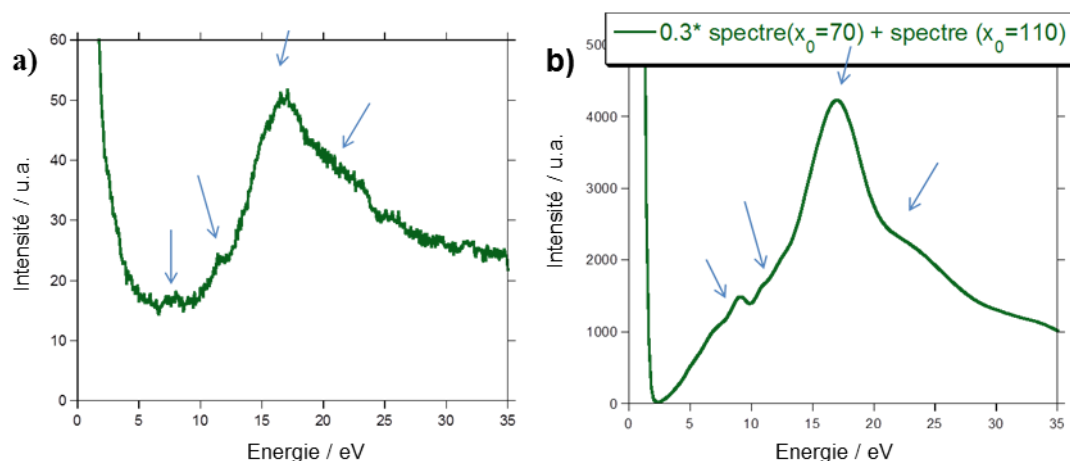


Figure 83 : Spectres EELS de pertes faibles (a) expérimental enregistré à la surface d'un nanofil de silicium lithié jusqu'à 190 mV et (b) simulé en superposant le signal venant d'électrons passant dans le nanofil de silicium et d'autres passant dans la couche surfacique de SiO_2 .

- Electrode de nanofils de silicium interrompue à 130 mV

La deuxième électrode analysée en cours de lithiation est interrompue à un potentiel de 130 mV qui correspond à une valeur x de 1,7. Les images MET-EELS des nanofils récupérés sur cette électrode sont présentées sur la Figure 84 ci-dessous. Ici encore on retrouve sur les images des contrastes de diffractions caractéristiques de la présence de silicium cristallin. En revanche, ce silicium cristallin apparaît cette fois-ci entouré d'une épaisse coquille amorphe correspondant vraisemblablement à l'alliage Li_xSi et à la SEI. La nature de cet alliage est étudiée en effectuant des analyses EELS sur un grand nombre de nanofils.

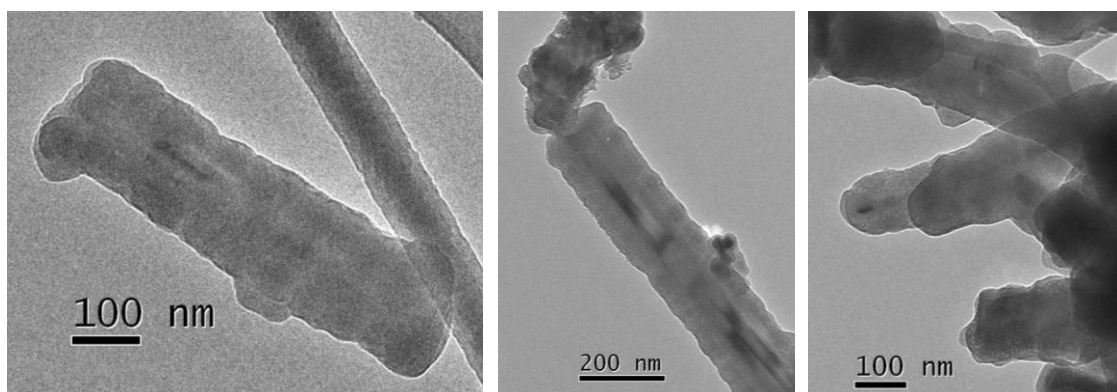


Figure 84 : Images MET de nanofils de silicium lithiés face à Li métal jusqu'à 130 mV

Seul l'exemple d'un nanofil représentatif est présenté dans cette thèse. L'image du nanofil, les spectres correspondants et les valeurs de l'énergie plasmonique sont détaillés sur la Figure 85. Comme pour les échantillons précédents, on retrouve au voisinage de la surface du nanofil le petit plasmon d'interface vers 8-9 eV, lié à la présence de l'oxyde de silicium. On retrouve également comme sur l'électrode complètement lithiée un décalage de l'énergie des pics plasmoniques le long du diamètre du nanofil. Ce décalage est en revanche nettement plus marqué cette fois-ci et est même clairement visible sur les spectres de la Figure 85b) où l'on remarque que le maximum du pic est le plus élevé en position d'énergie lorsque la sonde est à mi-parcours.

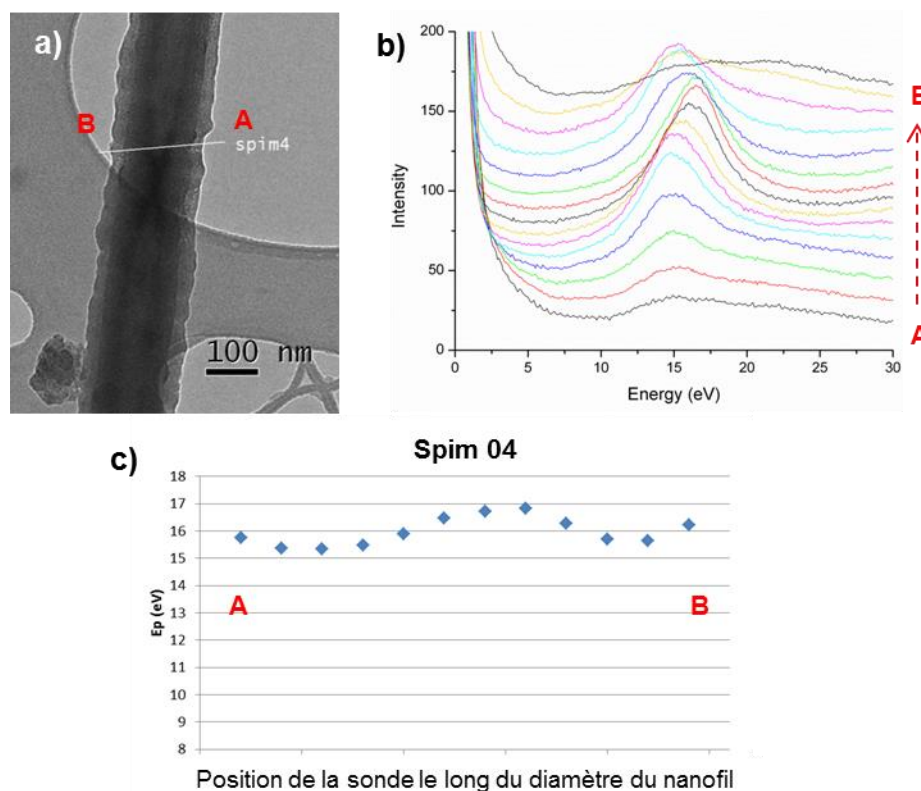


Figure 85 : Exemple d'analyse d'un nanofil de silicium lithié jusqu'à 190 mV par spectroscopie EELS. Image MET du nanofil étudié (a), spectres EELS de faible énergie enregistrés (b), et valeurs des énergies des pics plasmoniques en fonction de la position de la sonde sur le nanofil (c)

Le fit de ces pics avec la formule de Drude permet d'obtenir une valeur de E_p de 16,8 eV au centre du nanofil (cf. Figure 85c), ce qui est la signature du silicium. L'existence de ce cœur de silicium se retrouve sur tous les nanofils analysés. Le fait que ce pic à 16,8 eV soit ainsi identifié malgré la taille de la sonde prouve que le diamètre de ce cœur en silicium est encore significatif à ce stade du cyclage, avec probablement une valeur de quelques dizaines de nm, proche de celle de la sonde. Ceci est d'ailleurs conforme aux observations MET où un cœur cristallin était visible sur certains nanofils grâce au contraste de diffraction.

La lithiation du silicium a cependant bien été amorcée sur la partie extérieure des nanofils car une diminution de l'énergie du pic plasmonique est observée de part et d'autre de l'axe central, signe d'une augmentation du taux de lithium. La valeur minimale trouvée pour E_p est de 15,35 eV pour l'exemple de la Figure 85c). Le même ordre de grandeur est retrouvé sur les autres nanofils étudiés avec des valeurs comprises entre 15,3 et 15,5 eV. D'après la loi polynomiale établie par Danet et al.²¹, ces valeurs correspondent à une composition locale $\text{Li}_{0,5-0,65}\text{Si}$. Il est habituellement observé que la première lithiation du silicium cristallin se fait selon un mécanisme à deux phases avec du silicium et un alliage riche en lithium²¹. Ici, cet alliage assez pauvre en lithium est plutôt le signe d'un mécanisme de type solution solide, avec une augmentation progressive du taux de lithium. Un tel mécanisme a déjà été identifié pour des électrodes de silicium²¹ mais au cours du deuxième cycle, lorsque le silicium est devenu amorphe. C'est donc probablement la coquille amorphe, présente surtout à la base des nanofils, qui a été lithiée en priorité durant cette première étape.

²¹ McDowell, M. T., Lee, S. W., Nix, W. D. & Cui, Y. 25th anniversary article: Understanding the lithiation of silicon and other alloying anodes for lithium-ion batteries. *Adv. Mater.* **25**, 4966–4985 (2013).

- Electrode de nanofils de silicium interrompue à 70 mV

Finalement, la dernière électrode partiellement lithiée est interrompue à un potentiel de 70 mV qui correspond à un x apparent de 3,3 pour Li_xSi d'après la courbe électrochimique. Une autre électrode interrompue au même potentiel a également été observée sans faire d'analyses EELS, avec un faisceau électronique plus intense qui permet d'avoir un meilleur contraste. Ce sont ces images qui sont utilisées pour la Figure 86. Elles montrent une morphologie des nanofils similaire à ceux de l'électrode interrompue à 130 mV, avec une structure cœur-coquille.

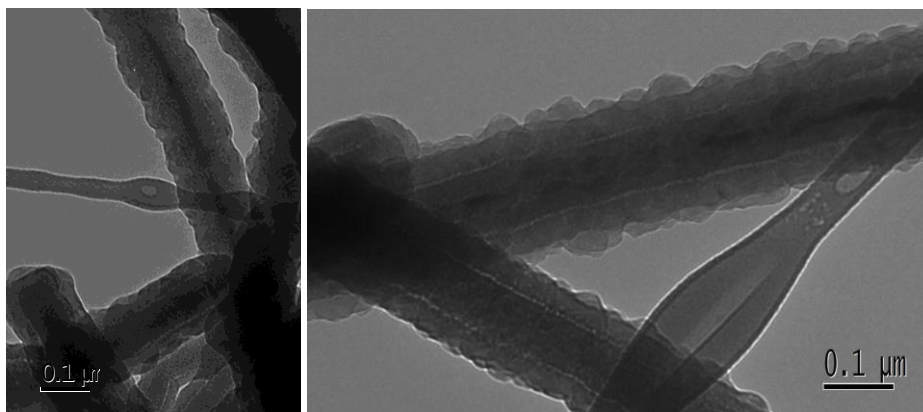


Figure 86 : Images MET de nanofils de silicium lithiés face à Li métal jusqu'à 70 mV

L'exemple détaillé dans la Figure 87 montre les résultats de l'analyse EELS obtenus par passage de la sonde sur trois nanofils de diamètres différents. D'après l'image MET (Figure 87a), le nanofil numéro 3 a un diamètre beaucoup plus fin et ne semble pas avoir réagi. La position en énergie du pic plasmonique est en effet de 16,9 eV, signature du silicium. De plus sa surface est bien lisse suggérant que ce nanofil n'a pas été recouvert de SEI. Il s'agit donc probablement d'un nanofil qui a été déconnecté du collecteur de courant avant même le début du cyclage, vraisemblablement lors du montage de la cellule et qui n'était donc pas soumis au potentiel du collecteur. On peut noter que ce type de nanofils a été observé sur tous les échantillons analysés mais ils restent largement minoritaires ce qui confirme que la plupart des nanofils restent bien connectés au collecteur après l'écrasement de l'électrode lors du montage et participent bien au cyclage.

L'énergie du pic plasmonique relevée sur les deux autres nanofils de silicium a quant à elle diminué, ce qui prouve qu'ils ont bien été lithiés. La valeur minimale de l'énergie du pic plasmonique est de 13,5 eV pour le premier nanofil (SiNW 1), qui correspond à un alliage $\text{Li}_{2,7}\text{Si}$, et de 13,8 eV pour le deuxième nanofil (SiNW 2), qui correspond à un alliage $\text{Li}_{2,3}\text{Si}$. Pour tous les nanofils étudiés, la valeur minimale de l'énergie du pic plasmonique est comprise entre ces deux valeurs, la majorité des nanofils étant plutôt similaires à SiNW 1.

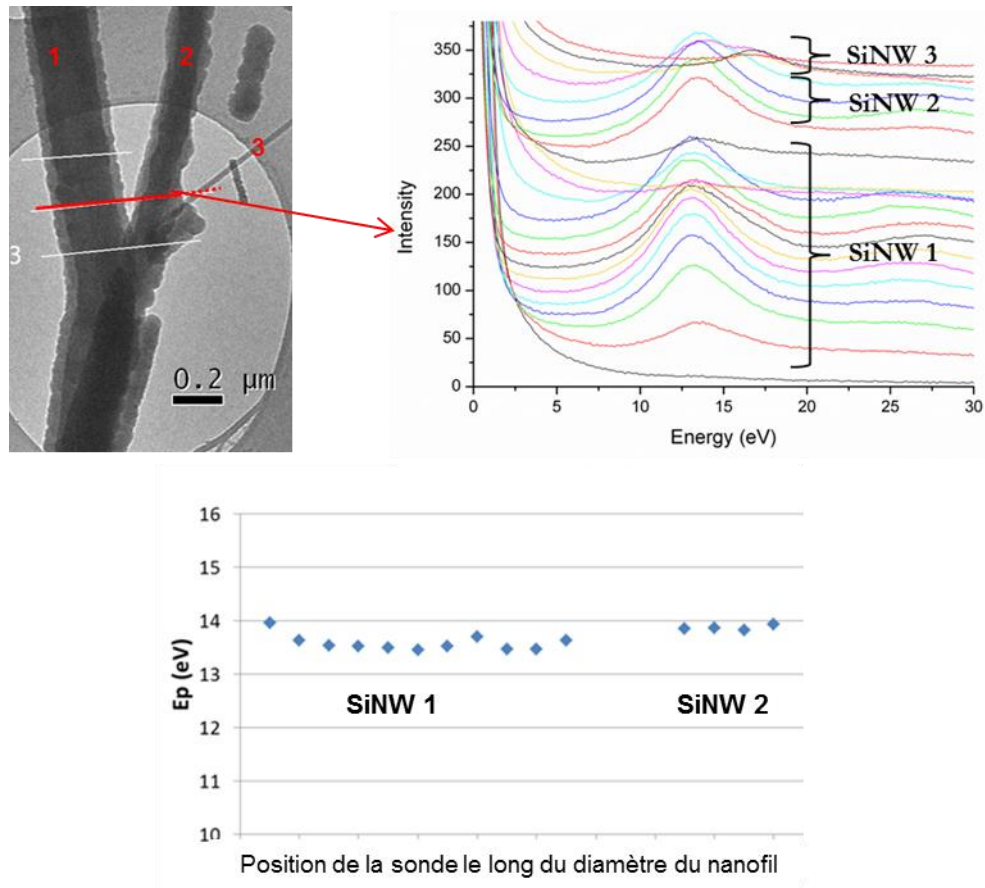


Figure 87 : Exemple d'analyse de nanofils de silicium lithiés jusqu'à 70 mV par spectroscopie EELS. Image MET des nanofils étudiés (a), spectres EELS de faible énergie enregistrés (b), et valeurs des énergies des pics plasmoniques en fonction de la position de la sonde (c)

Au centre des nanofils, un épaulement du pic vers 16 eV est parfois visible, comme sur l'exemple de la Figure 88, signe de la présence d'un cœur de silicium non lithié.

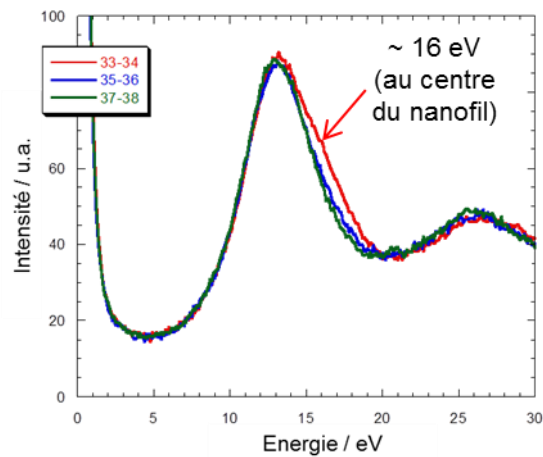


Figure 88 : Spectres EELS de faible énergie pour un nanofil lithié jusqu'à 70 mV. Trois spectres consécutifs enregistrés à proximité du centre du nanofil.

III.2.3.3 Analyse d'une électrode de nanofils de silicium à l'état délithié

Pour compléter ces analyses, une électrode a également été observée à l'état délithié afin d'étudier la morphologie des nanofils après l'importante diminution de volume qui accompagne le départ du lithium. Les analyses EELS devraient par ailleurs permettre de vérifier si tout le lithium a bien été extrait de l'alliage ou si une partie reste piégée, contribuant ainsi à la large irréversibilité du premier cycle. L'électrode a donc été lithiée à C/20 face à du Li métallique jusqu'à 20 mV, puis délithiée jusqu'à 0,8 V. Les images MET des nanofils de la Figure 89 sont obtenues avec un faisceau plus intense que celui utilisé pour l'analyse EELS. Deux types de contrastes sont observés pour les nanofils sur ces images. Pour le premier type de nanofils, illustré sur les Figure 89a) et b), de petites taches claires apparaissent et laissent supposer une structure plus poreuse du silicium suite au départ des ions lithium. Des petits filaments de contrastes plus foncés sont par ailleurs observés en travers des nanofils, dans différentes directions. Le deuxième type de nanofils (Figure 89c) semble au contraire avoir une structure plus dense. Le fait que ces deux types de morphologies soient observés pourrait cependant être dû à une simple différence d'orientation du nanofil sur la grille et à une différence d'épaisseur traversée par le faisceau. Ceci sera abordé dans la dernière partie de ce chapitre, consacrée à l'analyse en trois dimensions des nanofils délithiés par tomographie électronique.

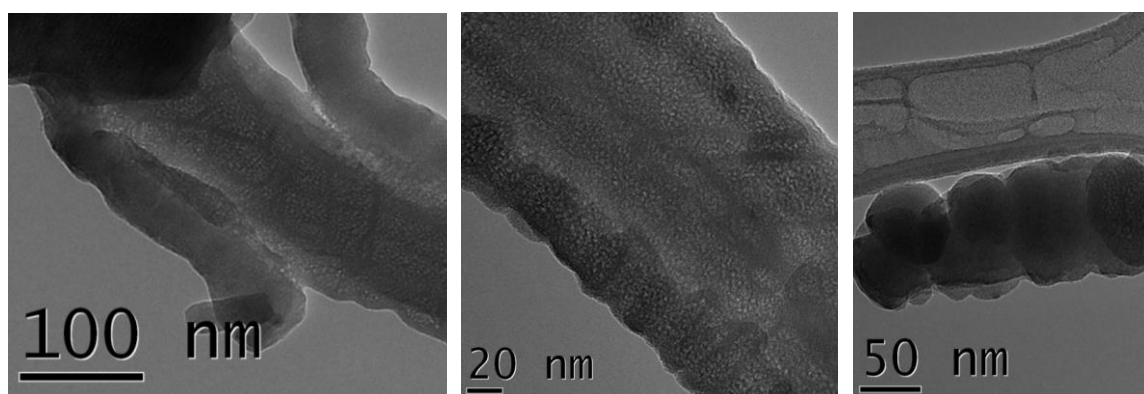


Figure 89 : Images MET de nanofils de silicium lithiés jusqu'à 20 mV puis délithiés jusqu'à 0,8 V.

Des filaments un peu similaires à ceux des Figure 89 a) et b) avaient déjà été observés par D. Robert dans le cadre de sa thèse¹⁰ sur des particules micrométriques de silicium partiellement lithiées. Ils avaient été attribués à une insertion du lithium préférentiellement au niveau des défauts du réseau cristallin initial. Ceci entraîne la formation de multiples clusters de silicium, chacun d'eux étant lithié par la suite selon un mécanisme cœur-coquille. Cependant, dans notre cas ces filaments n'étaient pas visibles sur les échantillons partiellement lithiés et sont seulement apparus au cours de la délithiation.

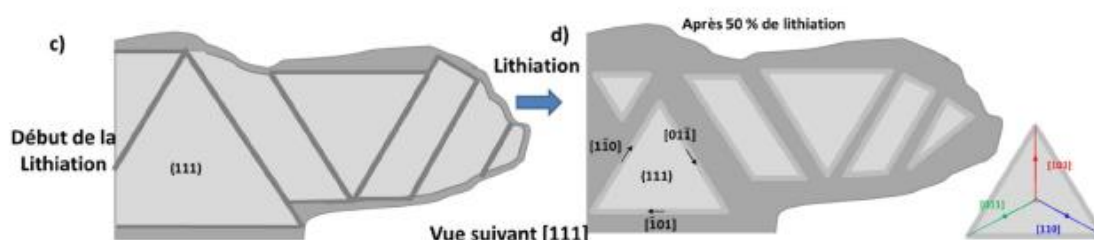


Figure 90 : mécanisme de lithiation multiple cœur-coquille permettant d'expliquer la présence de zones de différents contrastes sur une électrode en cours de lithiation¹⁰

Les nanofils ont été analysés par EELS, en faisant passer la sonde sur les différents types de contrastes observés sur les images MET. Un exemple est donné sur la Figure 91. A part une légère remontée des valeurs de E_p sur les bords de l'échantillon, probablement due à la proximité de la

couche de SEI, la valeur de E_p est plutôt homogène sur tous les nanofils observés et est égale à 16,5 eV. Aucune variation particulière n'est observée lorsque la sonde passe sur les filaments de contraste plus sombre. Cette valeur de 16,5 eV est très proche de celle du pic du silicium (16,8 eV) mais elle demeure malgré tout légèrement inférieure.

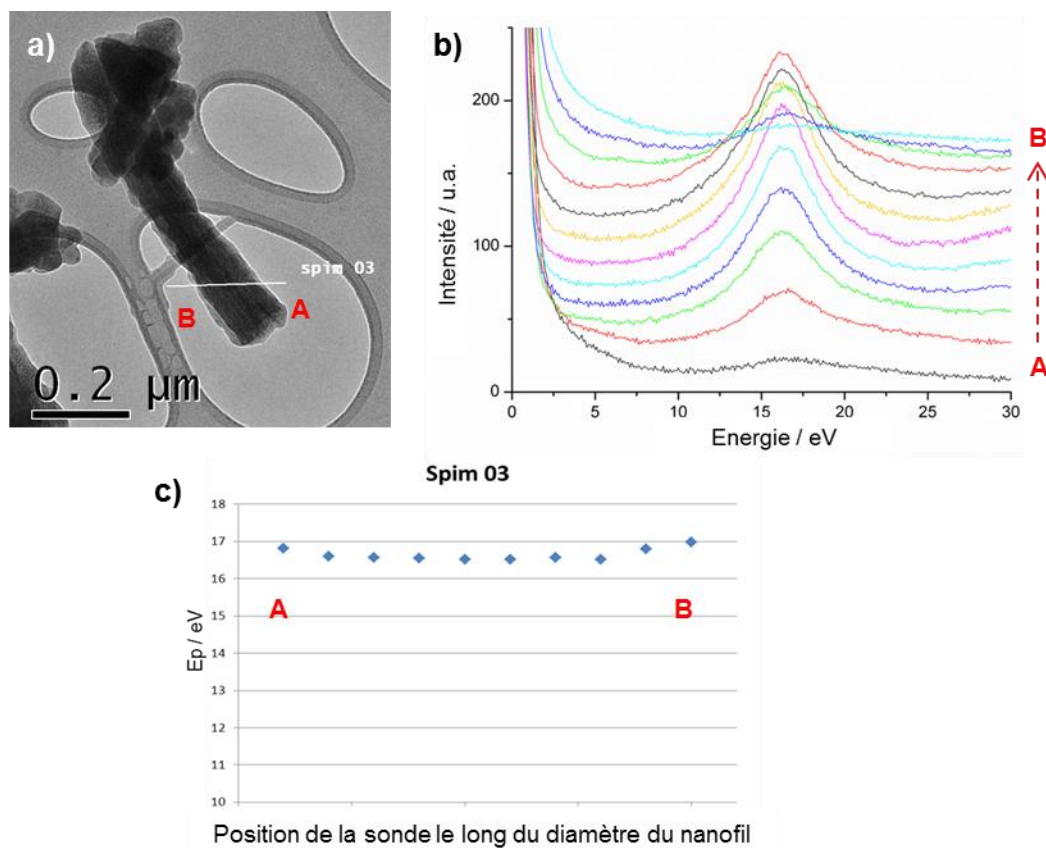


Figure 91 : Exemple d'analyse de nanofils de silicium délithiés jusqu'à 0,8 V après une lithiation jusqu'à 20 mV par spectroscopie EELS. Image MET des nanofils étudiés (a), spectres EELS de faible énergie enregistrés (b), et valeurs des énergies des pics plasmoniques en fonction de la position de la sonde (c)

Plus récemment, des échantillons ont été observés, toujours à l'état délithié mais après un nombre de cycles effectués plus important. Ces cyclages ont été effectués dans les mêmes conditions que précédemment, avec l'électrolyte standard EC-DMC + LiPF_6 1M, entre 20 mV et 0,8 V. Pour le premier cycle, un régime de C/20 est utilisé puis le reste du cyclage est effectué à C/5. Les images MET montrent la présence à la fois de nanofils qui ont conservé leur structure ainsi que d'amas présentant une structure beaucoup plus poreuse. Deux types de pics plasmoniques sont relevés sur ces échantillons selon la zone observée : le large pic à 20 eV qui est le signal de la SEI, et un signal dont l'énergie du pic plasmonique est proche de celle du silicium. Ces signaux d'énergie supérieure à 16 eV sont également relevés sur les amas poreux. Il s'agit donc vraisemblablement de nanofils qui ont subi un début de pulvérisation.

On peut noter que la valeur de l'énergie du pic plasmonique évolue légèrement selon le nombre de cycles effectués. Elle est de 16,5 eV après 10 cycles, et de plutôt 16 eV après 100 cycles. On assiste donc à un décalage de la position en énergie du pic plasmonique au fur et à mesure du cyclage.

III.2.4 Conclusions des analyses MET-EELS sur le premier cycle

III.2.4.1 Analyse de nanofils de silicium lors de la première lithiation

Quatre électrodes ont été analysées par MET-EELS à différents stades de la première lithiation. Ces différents états correspondent à des valeurs apparentes de x allant de 0,5 à 4,5. Cette valeur de x est déterminée à partir des courbes électrochimiques, en prenant en compte uniquement la partie située en dessous de 0,2 V et non le tout début de la réduction qui correspond à la réduction de l'électrolyte. Le fait qu'une valeur de x supérieure à la valeur théorique de l'état le plus lithié connu pour le silicium ($x = 3,75$) puisse être ainsi déterminée est dû au fait que les réactions de dégradation de l'électrolyte se produisent également en même temps que la lithiation du silicium, comme évoqué précédemment d'après les analyses RMN (*cf.* III.1.3.2). La surface spécifique développée par les nanofils est en effet particulièrement importante et fournit un très bon accès de l'électrolyte au matériau actif. A l'exception des rares nanofils déconnectés du collecteur de courant dès le montage de la cellule, chaque nanofil est ainsi recouvert d'une couche de SEI, ce qui contribue de façon importante à la capacité lors de la première réduction. Ceci explique donc en partie les grosses différences qui peuvent être observées entre le taux de lithium x apparent déterminé à partir de la courbe électrochimique et le taux x local de l'alliage déterminé par EELS.

Les images MET (*cf.* Figure 92 ci-dessous) montrent que tous les nanofils observés ont une structure cœur-coquille, avec un cœur cristallin de plus en plus fin au fur et à mesure de l'avancée de la lithiation, et une coquille amorphe composée de l'alliage et de la SEI.

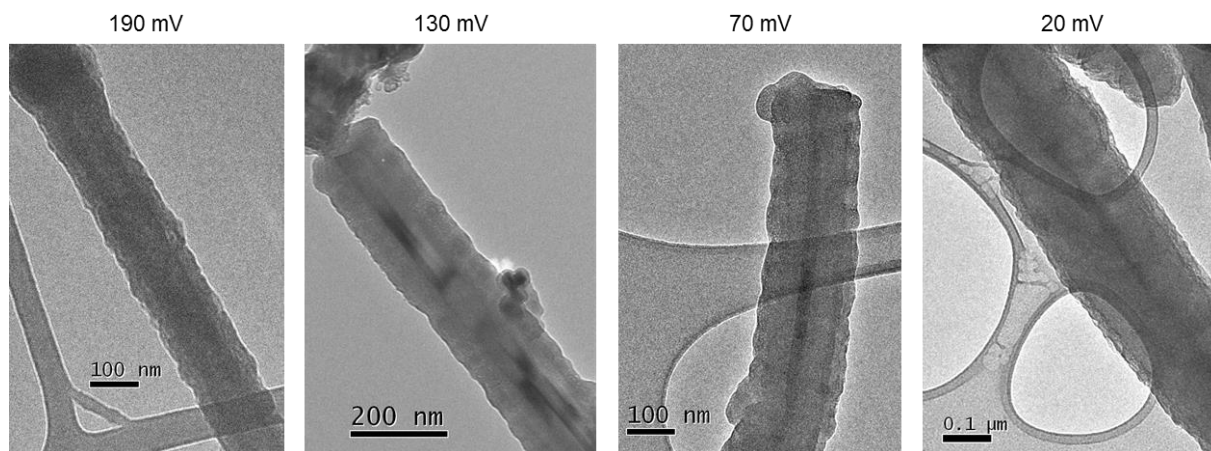


Figure 92 : Images MET des nanofils de silicium à différents stades de la première lithiation.

Au début de la lithiation, un alliage avec un faible taux de lithium ($x < 1$) est identifié, ce qui est plutôt compatible avec le mécanisme de type solution solide de lithiation du silicium amorphe. En effet, plusieurs études s'accordent à dire que la lithiation du silicium cristallin se fait selon un mécanisme à deux phases faisant intervenir directement des alliages riches en lithium¹⁻³. Si la valeur du taux de lithium de cet alliage varie d'une étude à l'autre, elle reste néanmoins dans l'ordre de grandeur de $x \sim 3$. Il semble donc que dans le cas de nos électrodes de nanofils de silicium, le lithium commence par s'insérer dans du silicium amorphe. Comme évoqué dans le chapitre 2, les nanofils synthétisés sont cristallins mais sont cependant recouverts d'une couche surfacique de silicium amorphe d'épaisseur variable, qui semble principalement présente à proximité du collecteur de courant. C'est dans cette couche amorphe que le lithium commence donc à s'insérer au début de la

lithiation. Ceci est d'ailleurs en accord avec l'hypothèse formulée dans le Chapitre 2 pour expliquer la présence sur la courbe électrochimique $E=f(Q)$ d'un premier plateau à 200 mV dès la première lithiation.

Puis le lithium parvient à pénétrer dans la structure du silicium cristallin. Des alliages plus riches en lithium sont alors observés tandis qu'un cœur de silicium cristallin reste encore présent au centre du nanofil, caractéristique du mécanisme de lithiation du silicium cristallin en deux phases. Le taux de lithium x de l'alliage formé à ce stade est de $x = 2,5 \pm 0,2$, ce qui est bien dans le même ordre de grandeur que les compositions déterminées avec la même méthode par Danet *et al.* ($x = 2,9 \pm 0,3$) et par D. Robert ($x = 2,4$) pour des électrodes composites à base de particules de silicium micrométriques. Ces résultats sont donc bien en accord avec la composition attendue lors de la lithiation du silicium cristallin. Lorsque la lithiation se poursuit à plus bas potentiel, le taux de cet alliage augmente pour atteindre des valeurs comprises entre 2,7 et 3,1. On peut noter que pour ces deux états de charge, les pics plasmoniques sont globalement plus larges que ceux obtenus par Danet *et al.*, ce qui entraîne probablement une légère sous-estimation de la valeur du taux de lithium dans l'alliage.

III.2.4.2 Analyse de nanofils de silicium à l'état délithié

Un nanofil de silicium a été analysé par EELS après lithiation à C/20 jusqu'à 20 mV puis délithiation jusqu'à 0,8 V. A ce stade la position en énergie du pic plasmonique relevée sur tous les nanofils est de 16,5 eV. Le silicium de départ présentait un pic positionné à une valeur d'énergie de 16,8-16,9 eV. Ces valeurs sont donc proches mais un léger écart suffisamment significatif et reproductible est malgré tout observé. Des décalages de l'énergie du pic plasmonique ont déjà été rapportés dans la littérature pour des silices de différentes porosités, allant d'une valeur de 23,4 eV pour une silice dense à une valeur de 22 eV pour une silice mésoporeuse²². Ceci s'explique par le fait que lorsque le matériau devient moins dense, la densité électronique par unité de volume diminue, ce qui entraîne cette diminution de la valeur d' E_p . L'hypothèse qu'on peut donc formuler ici pour expliquer ce léger décalage de la position du pic plasmonique est celle d'une augmentation de la porosité de l'électrode à l'issue de la délithiation. Cette hypothèse d'une diminution de la densité du silicium est en bon accord avec les observations effectuées à partir des images MET présentées sur la Figure 89 qui présentent dès la fin du premier cycle de petites tâches de contraste plus clair qui peuvent effectivement suggérer une structure plus poreuse. Ce point est important car on peut imaginer qu'une diminution continue de la densité du silicium au cours des lithiations/délithiations successives pourrait conduire à une pulvérisation fine du silicium, ce qui expliquerait en partie la perte de capacité.

²² Yin, J. S. & Wang, Z. L. Plasmon energy shift in mesoporous and double length-scale ordered nanoporous silica. *Appl. Phys. Lett.* **74**, 2629–2631 (1999).

III.3 Etude de la morphologie des nanofils de silicium par tomographie électronique en transmission

Les premières études effectuées par observations MET planes classiques (en deux dimensions) ont permis d'accéder à des informations sur la morphologie des électrodes. Dans le cas de nanofils de silicium à l'état délithié, ces études à deux dimensions ont mis en évidence des différences de morphologie d'un nanofil à l'autre. Ceci est notamment visible sur la Figure 93 ci-dessous où deux nanofils à l'état délithié sont imagés. La structure 1D des nanofils a bien été conservée pour ces deux objets. En ce qui concerne la SEI, si elle était clairement visible et d'épaisseur assez homogène sur les nanofils lithiés (cf. Figure 68), pour les nanofils délithiés, même si elle reste visible, son épaisseur est beaucoup plus variable et elle présente à première vue une surface plus rugueuse. Cependant, l'effet de superposition des différents détails sur une même image ne permet pas de déterminer sa localisation exacte. En revanche, ce type d'analyse devient possible une fois que la représentation 3D du nanofil choisi a été obtenue grâce à la tomographie électronique à transmission en champ clair. Cette technique, présentée dans le chapitre 2, permet d'obtenir une reconstruction en 3 dimensions du volume d'un objet grâce à l'enregistrement d'un grand nombre d'images à différents angles d'inclinaison de l'objet.

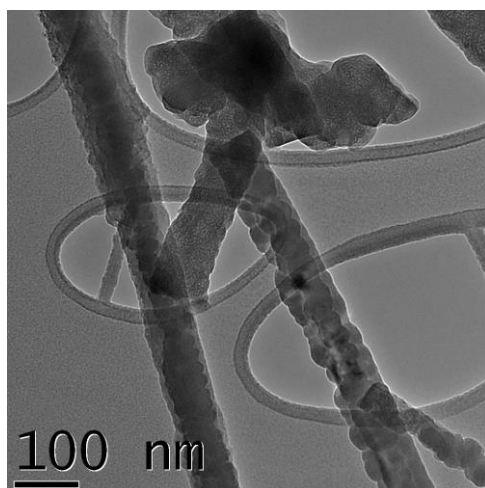


Figure 93 : Morphologie variable des nanofils de silicium observés à l'état délithié par microscopie électronique en transmission

Dans cette partie, l'objectif est d'étudier l'impact de certains paramètres de cyclage sur la morphologie des nanofils : le potentiel de fin de délithiation d'une part, et le nombre de cycles effectués d'autre part. Du point de vue expérimental, comme l'enregistrement de toutes les images demande un temps assez long (typiquement de l'ordre de 40 min), les paramètres d'acquisition (dose d'électrons, temps d'acquisition par image, grandissement) doivent être adaptés afin d'éviter les possibles dégâts d'irradiation qui peuvent apparaître pendant l'acquisition. Or comme cela a été évoqué précédemment, les électrodes de batteries lithium-ion sont particulièrement sensibles sous faisceau électronique et ont tendance à se dégrader très rapidement.

L'analyse d'électrodes à l'état délithié permet de s'affranchir du risque de dégradation de l'alliage Li_xSi car nous analysons du silicium, récupéré à l'issue de la délithiation. En revanche, ces nanofils possèdent une couche de SEI en surface qui est elle aussi sensible sous le faisceau électronique. Cette dégradation de la SEI a déjà été illustrée sur la Figure 66 de la partie III.2. C'est probablement la raison pour laquelle la morphologie de la SEI sur les nanofils de silicium n'a pas été étudiée dans la littérature. Pour effectuer les études par tomographie électronique sur nos objets il a

fallu prendre en considération deux éléments clés : la dégradation de la SEI sous faisceau électronique ainsi que l'oxydation de la SEI entraînée par l'exposition à l'air des nanofils après leur cyclage. Concernant le premier élément, nous avons donc pris soin, d'une part de travailler avec un faisceau électronique le moins intense possible et plus étalé afin de réduire au maximum la dose d'électrons reçue par l'échantillon. D'autre part, les électrodes ont été cyclées avec un électrolyte contenant l'additif FEC qui mène à la formation d'une SEI de nature différente et plus stable sous faisceau. Nous avons pu constater que cette SEI présentait une meilleure stabilité que celle formée avec l'électrolyte standard sans additif. Une vérification préalable a été effectuée en laissant un nanofil sous faisceau pendant environ une heure. Aucune modification de la morphologie n'est alors observée. En ce qui concerne le deuxième élément, afin d'éviter l'oxydation rapide de la SEI à l'air, il est nécessaire que le transfert des échantillons de la boîte à gants vers la colonne du microscope électronique se fasse soit sous vide soit sous atmosphère contrôlée (Argon par exemple).

III.3.1 Préparation et choix des échantillons pour les études 3D

Les électrodes de nanofils de silicium étudiées par tomographie électronique ont été cyclées en pile bouton, face à du lithium métallique et en présence de l'électrolyte EC-DMC + LiPF_6 1M + FEC 5wt%. Les cellules ont tout d'abord subi un cycle de lithiation/délithiation à C/20, puis deux cycles à C/5. La lithiation est effectuée jusqu'à 20 mV. Comme mentionné en introduction, l'objectif ici est d'étudier l'impact de certains paramètres de cyclage sur la morphologie des nanofils. Un premier paramètre que nous supposons avoir un impact est le potentiel de fin de délithiation, qui a donc été varié entre 0,6 V, 0,8 V et 2 V, tout en gardant constant le nombre de cycles (3 cycles). Des images MET à deux dimensions de ces trois échantillons sont représentées sur la Figure 94. Des tests de vieillissement qui seront présentés dans le Chapitre 4 ont en effet montré que ce potentiel de fin de délithiation pouvait avoir une influence significative sur la durée de vie. L'objectif ici est de voir si cela se traduit sur la morphologie des nanofils après quelques cycles. Une étude beaucoup plus récente a également été effectuée en faisant varier le nombre de cycles pour le potentiel de fin de délithiation fixé à 0,6 V mais ces résultats ne seront pas présentés dans cette thèse.

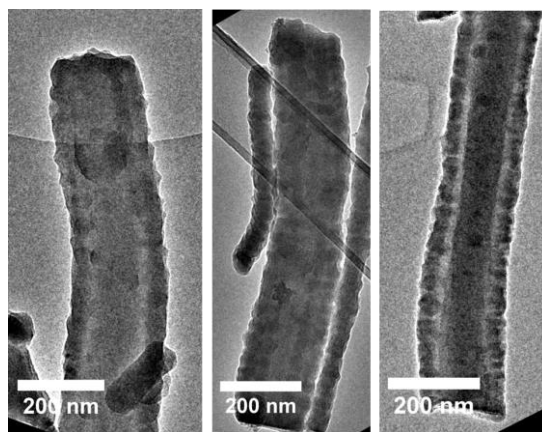


Figure 94 : Images MET des nanofils de silicium délithiés après 3 cycles de lithiation/délithiation avec un potentiel de fin de délithiation de (a) 2 V, (b) 0,8 V, et (c) 0,6 V.

La préparation des grilles de microscopie utilisées pour supporter les nanofils prélevés de l'échantillon se fait en boîte à gants après démontage des batteries et rinçage de l'électrode à la DMC, de la même manière que pour les précédentes analyses MET. La tomographie électronique requiert l'utilisation d'un porte-échantillon spécifique de type « high-tilt holder » qui permet d'incliner l'échantillon sur une plage angulaire la plus large possible (entre +75° et -75°). Un tel porte-objet

comportant également un embout rétractable permettant le transfert sous vide de l'échantillon n'est pas disponible pour l'instant. Afin d'éviter malgré tout l'exposition à l'air de l'échantillon, une pochette en plastique a été utilisée pour envelopper le porte-échantillon. Cette pochette est fermée dans la boîte à gants à l'aide d'une résistance chauffante, laissant ainsi l'échantillon dans un environnement d'argon pendant le transfert. Elle est ensuite percée juste avant l'introduction dans le microscope pendant qu'un léger flux d'argon est soufflé à proximité de l'échantillon et du sas du microscope afin de minimiser tout contact avec l'air pendant ces quelques secondes de transfert.

III.3.2 Acquisition des séries de projection

III.3.2.1 Choix des paramètres d'acquisition

Du point de vue expérimental, plusieurs paramètres expérimentaux doivent être définis avant de démarrer l'acquisition d'une série de projections : l'intensité du faisceau incident, le temps d'acquisition d'une image, l'amplitude de l'intervalle angulaire balayé et l'incrément angulaire. Si le choix des deux premiers paramètres est lié principalement à la résistance du matériau sous le faisceau électronique, comme évoqué précédemment, l'amplitude angulaire balayée est liée au positionnement sur la grille de l'objet choisi pour l'étude. L'intérêt serait de pouvoir profiter au maximum de la valeur maximale de l'amplitude angulaire ($\pm 75^\circ$) imposée par la configuration du microscope et celle du porte échantillon spécifique à la tomographie électronique. Ceci implique que le nanofil choisi pour l'étude tomographique soit suffisamment isolé des autres objets de son voisinage et éloigné des bords de la grille pour ne pas avoir de recouvrement lors de l'inclinaison de l'objet. Il faut par ailleurs s'assurer que les objets qui remplissent ces conditions soient également représentatifs de l'échantillon analysé. Concernant le dernier paramètre, l'incrément angulaire, il doit être relativement faible afin d'éviter l'apparition d'artefacts de reconstruction dans le volume final ; il peut être constant d'un angle de tilt à l'autre ou variable selon le schéma de Saxton²³. Pour nos études, sachant que les objets présentent un risque de souffrir de dégâts d'irradiation, un incrément angulaire fixe de 2° est utilisé.

III.3.2.2 Acquisition des séries de projection

Une fois l'objet sélectionné en tenant compte des critères mentionnés ci-dessus, l'acquisition de la série de projections peut être démarrée. Elle est pilotée de façon semi-automatique entre les deux angles extrêmes fixés par l'utilisateur en utilisant le plug-in de tomographie implémenté dans le logiciel DigitalMicrograph. Rappelons que dans nos études, pour chaque nanofil sélectionné les images des séries de projection ont été enregistrées dans la plage angulaire $\pm 70^\circ$, avec un pas de 2° et un temps d'acquisition de 1 s pour chaque image. Pour limiter l'importance des artefacts de reconstruction dans nos études tomographiques, nous avons choisi des nanofils dont l'axe était orienté le long de l'axe de tilt du porte-objet.

Un exemple d'images sélectionnées à différents angles d'inclinaison de l'objet lors de l'enregistrement de la série d'images est présenté sur la Figure 95. Elles correspondent à un nanofil représentatif de l'échantillon délithié jusqu'à 0,8 V. Sur ces images à 2D, la SEI est clairement identifiable grâce à la différence de contraste par rapport au reste du nanofil. On peut alors remarquer une différence de morphologie selon l'angle d'observation, et notamment une différence d'épaisseur de la SEI, ce qui souligne qu'elle n'est pas répartie de façon homogène autour du nanofil. Il faut noter que sur les seules images à deux dimensions, aucune différence notable n'est observée entre les trois échantillons étudiés.

²³ Saxton W.O, Baumeister W., Hahn, M., Three-dimensional reconstruction of imperfect two-dimensional crystals. *Ultramicroscopy*, **13**, 57-70 (1984).

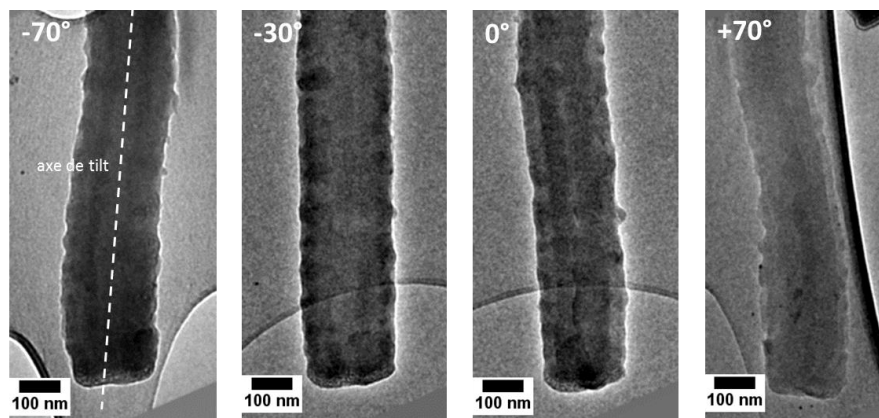


Figure 95 : Images MET d'un même nanofil de silicium enregistrées à différents angles d'inclinaison de la grille au cours de l'acquisition d'une série

Afin de s'assurer que c'est bien de la SEI qu'on observe par différence de contraste autour des nanofils, des analyses chimiques ont été effectuées par microscopie analytique, technique basée sur la spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS) en utilisant le mode d'imagerie filtrée décrite dans le chapitre 2. Les éléments d'intérêt sélectionnés pour cette analyse sont le silicium, avec le seuil d'ionisation $K = 99$ eV, le carbone, avec le seuil d'ionisation $K = 284$ eV et l'oxygène, avec le seuil d'ionisation $K = 532$ eV. Le carbone et l'oxygène sont en effet présents dans la SEI mais pas dans le matériau actif donc leur présence est un marqueur de la présence de la SEI. Un exemple typique est illustré sur la Figure 96, avec tout d'abord l'image MET du nanofil sur la gauche, puis les projections élémentaires du carbone et de l'oxygène pour ce même nanofil. En analysant individuellement chaque projection élémentaire, la distribution de ces deux éléments tout au long du nanofil peut être révélée, ce qui démontre la présence de la SEI autour du nanofil. Par ailleurs des observations sous faisceau électronique intense ont déjà été effectuées précédemment (cf. Figure 66c) et nous montrent qu'une dégradation de la SEI serait clairement visible sur les images MET.

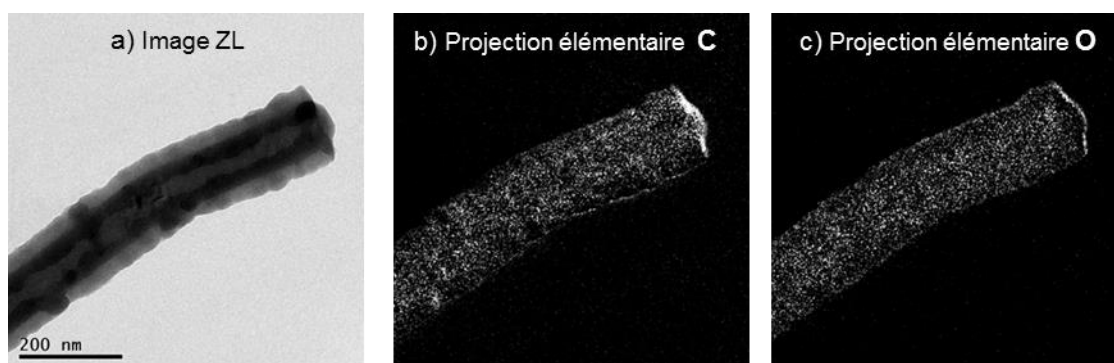


Figure 96 : Analyse chimique d'un nanofil de silicium délithié en mode imagerie filtrée (EFTEM). Image ZL (a) et cartographies chimiques 2D pour le carbone (b) et l'oxygène (c).

III.3.2.3 Tenue des échantillons sous faisceau électronique

Comme cela a été évoqué auparavant, la dose d'électrons utilisée pour l'acquisition des séries d'images représente un paramètre essentiel et dépend de l'intensité du rayonnement incident et du temps d'exposition. Dans nos études tomographiques, un faisceau électronique très étalé est utilisé afin de minimiser la dose d'électrons et d'obtenir des images exploitables. Deux images d'un même nanofil, représentées sur la Figure 97, ont été enregistrées au même angle de tilt (0°), au tout début et à la fin de l'acquisition de la série de projection. Aucune modification de la morphologie n'est observée

après les 40 minutes d'acquisition donc on peut dire qu'il n'y a pas eu de dégradation significative de l'échantillon sous le faisceau électronique. La même vérification a été effectuée sur tous les nanofils étudiés en 3D.

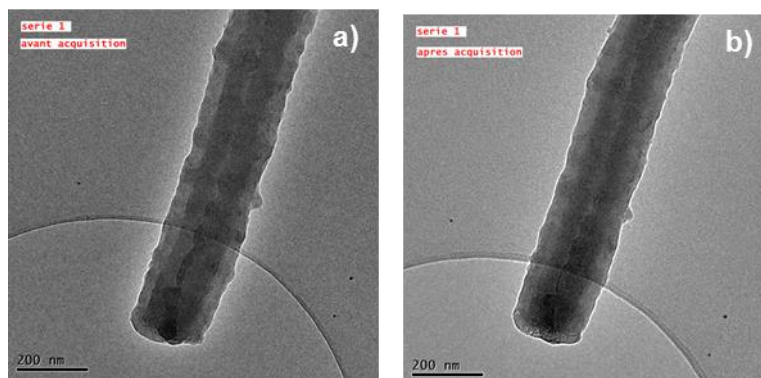


Figure 97 : Nanofil de silicium issu de l'échantillon 1, après 3 cycles de lithiation/délithiation face à Li dans EC-DMC + LiPF₆ 1M + FEC 5wt% entre 20 mV et 2 V. (a) Avant l'acquisition de la série d'images et (b) après l'acquisition.

III.3.3 Etude 3D des nanofils délithiés jusqu'à différents potentiels de fin de délithiation

Cette partie porte sur l'analyse des volumes reconstruits des nanofils de silicium issus des trois échantillons étudiés, appartenant à des électrodes ayant subi chacune trois cycles de lithiation/délithiation, mais avec différents potentiels de fin de délithiation : 2 V, 0,8 V et 0,6 V. Pour chacun de ces échantillons, des études tomographiques ont été réalisées sur plusieurs nanofils mais seule l'analyse d'un nanofil représentatif sera présentée dans cette thèse.

III.3.3.1 Analyse du volume des nanofils délithiés jusqu'à 2 V

Les premières études tomographiques ont été réalisées pour des nanofils issus de l'électrode ayant subi 3 cycles de lithiation/délithiation face à Li dans EC-DMC + LiPF₆ 1M + FEC 5wt% entre 20 mV et 2 V. Le premier cycle est effectué à C/20 et les suivants à C/5. Comme mentionné précédemment, nous avons choisi un nanofil dont l'axe est orienté le long de l'axe de tilt. La plage angulaire qui a pu être utilisée pour l'acquisition de la série d'images est de $\pm 70^\circ$.

La reconstruction du volume est calculée en appliquant l'algorithme de reconstruction à la série d'images MET. Il est ensuite possible de regarder des sections dans le volume de ce nanofil dans toutes les directions. Deux sections longitudinales sont présentées sur la Figure 98, ainsi que trois coupes transversales. Sur ces sections longitudinales, nous pouvons distinguer grâce à la différence de contraste le nanofil de silicium dont le diamètre est d'environ 140 nm, et la SEI dont l'épaisseur est variable, avec un maximum d'environ 30 nm. Ces coupes longitudinales confirment par ailleurs que cette couche surfacique n'est pas lisse mais qu'elle présente une certaine rugosité, avec la présence de quelques agglomérats. Concernant les coupes transversales, ces dernières nous permettent de confirmer les hypothèses déjà émises à partir des images 2D de la série de projection, c'est-à-dire que la SEI n'est pas répartie de façon homogène tout autour du nanofil. Mais cette analyse de la reconstruction permet de révéler une caractéristique morphologique plus inattendue : à l'issue de la délithiation, la SEI est localisée préférentiellement de part et d'autre du diamètre des nanofils, tout en restant bien en contact avec la surface du nanofil sur ces zones. Cette morphologie est schématisée sur la Figure 98b) pour une section perpendiculaire à l'axe du nanofil. Pour une meilleure visualisation de l'ensemble du nanofil en 3D, la représentation surfacique de sa modélisation obtenue par segmentation est présentée sous différentes orientations dans la Figure 98c). La partie représentée en rouge

correspond au silicium tandis que la partie bleue correspond à la SEI. Ces modèles permettent de mieux visualiser cette répartition irrégulière de la SEI autour du nanofil ainsi que sa rugosité.

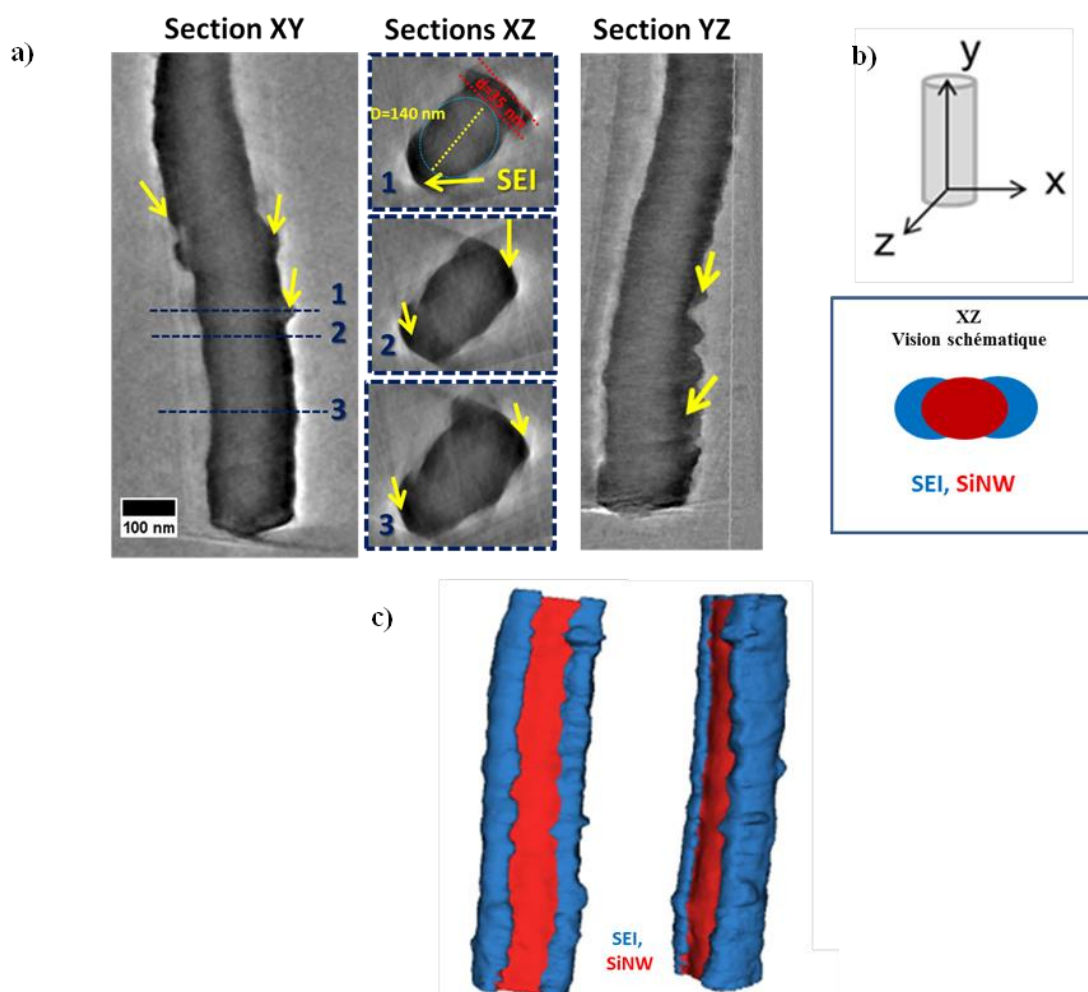


Figure 98 : Etude tomographique d'un nanofil de silicium après 3 cycles de lithiation/délithiation face à Li dans EC-DMC + LiPF_6 1M + FEC 5wt% entre 20 mV et 2 V. (a) Sections orthogonales extraites du volume reconstruit; (b) Schéma illustrant les orientations des sections par rapport au nanofil (en haut) et représentation schématique d'une coupe transversale de ce nanofil illustrant la répartition de la SEI autour du nanofil (en bas). (c) Différentes orientations de la modélisation 3D du nanofil.

Pour comprendre cette répartition inhomogène de la SEI, il faut noter que les réactions de formation de la SEI sont irréversibles donc la délithiation n'entraîne pas a priori de variation importante de son volume. Cette couche surfacique est cependant déposée sur un nanofil de Li_xSi qui va de son côté subir une importante contraction de volume lors de l'extraction du lithium. Elle va donc subir de fortes contraintes mécaniques afin de pouvoir suivre la diminution du diamètre du nanofil, ce qui explique probablement les déformations constatées. Le résultat, observé en analysant le volume reconstruit, est qu'une partie du silicium se retrouve ainsi non protégé et en contact avec l'électrolyte à l'issue de la délithiation.

III.3.3.2 Analyse du volume des nanofils délithiés jusqu'à 0,8 V

Une autre étude tomographique a été réalisée sur des nanofils issus d'électrodes délithiées jusqu'à 0,8 V. La plage angulaire utilisée pour l'acquisition de la série d'images est de $\pm 65^\circ$. Comme pour l'échantillon précédent, l'analyse section par section du volume calculé du nanofil sélectionné révèle un nanofil de silicium d'un diamètre d'environ 110 nm recouvert d'une couche de SEI d'une

épaisseur maximale de 45 nm. Les sections du volume ainsi reconstruit sont présentées sur la Figure 99. Ici encore on note sur les coupes transversales la répartition inhomogène de la SEI, située préférentiellement de part et d'autre du diamètre du nanofil.

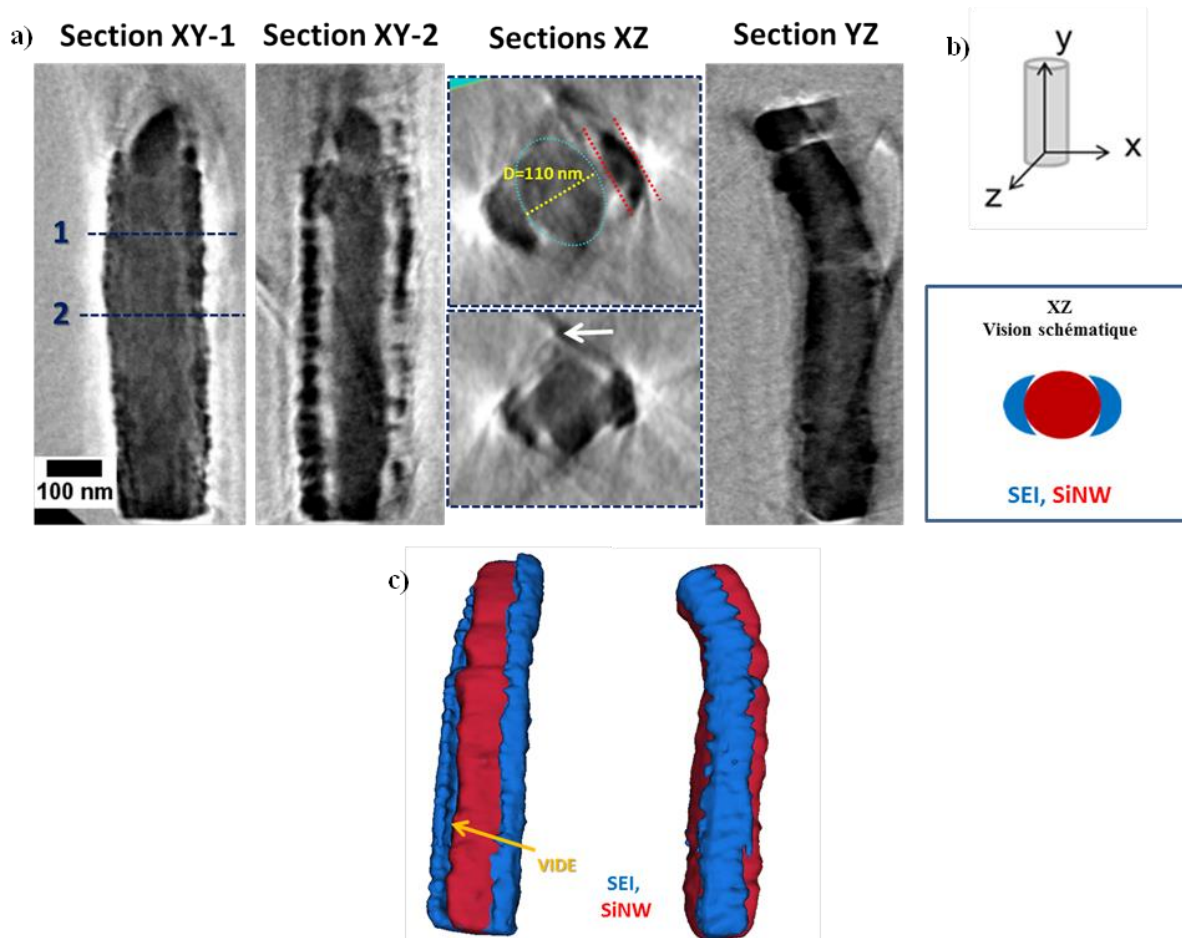


Figure 99 : Etude tomographique d'un nanofil de silicium après 3 cycles de lithiation/délithiation face à Li dans EC-DMC + LiPF₆ 1M + FEC 5wt% entre 20 mV et 0.8 V. (a) Sections orthogonales extraites du volume reconstruit (La flèche blanche dans la deuxième section transversale marque la membrane de C; (b) Schéma illustrant les orientations des sections par rapport au nanofil (en haut) et représentation schématique d'une coupe transversale de ce nanofil illustrant la répartition de la SEI autour du nanofil (en bas). (c) Différentes orientations de la modélisation 3D du nanofil.

La différence essentielle par rapport à l'échantillon délithié jusqu'à 2 V réside dans la nature du contact entre la SEI et le nanofil. Les deux sections XY-1 et XY-2 correspondent à deux plans parallèles. Le premier passe par l'axe central du nanofil et on peut y voir la SEI collée au nanofil de silicium. La seconde section XY-2 est prise en s'éloignant un peu de l'axe du nanofil. On peut alors voir que la SEI n'est plus collée sur la surface mais qu'il existe un vide de quelques dizaines de nanomètres entre le nanofil et la couche surfacique. Ces sections montrent que la SEI reste accrochée au nanofil par deux points de contact préférentiels de part et d'autre du nanofil et qu'elle ne recouvre ensuite qu'une partie du reste de la surface, sans toutefois être en contact direct avec cette dernière. Cette répartition de la SEI est schématisée de façon simplifiée sur la Figure 99b). La représentation surfacique du volume de ce nanofil, obtenue par segmentation, est présentée sur la Figure 99c), ce qui nous permet une meilleure visualisation de la morphologie du nanofil et de la localisation de la SEI, avec la présence du vide entre les deux.

III.3.3.3 Analyse du volume des nanofils délithiés jusqu'à 0,6 V

La dernière étude tomographique présentée ici a été réalisée sur un nanofil issu de l'échantillon délithié jusqu'à 0,6 V. La plage angulaire utilisée pour l'acquisition de la série d'images est de $\pm 70^\circ$. L'analyse du volume reconstruit, dont quelques sections sont représentées sur la Figure 100a), montre un nanofil de silicium de diamètre 90 nm recouvert d'une couche de SEI d'épaisseur variable avec un maximum de 35 nm. En analysant les sections longitudinales extraites à différentes profondeurs, nous constatons comme sur le nanofil délithié que la SEI n'est pas collée au nanofil sur toute la périphérie mais qu'elle reste accrochée au nanofil par deux points d'ancrage préférentiels diamétralement opposés. Ce vide entre le nanofil et la SEI est également clairement visible sur les sections perpendiculaires à l'axe du nanofil. Sa largeur est d'environ 15 nm. Un schéma simplifié de ces sections transverses est présenté sur la Figure 100b). La modélisation 3D de la surface, illustrée sur la Figure 100c), nous fournit une vue globale de la forme externe du nanofil et de la localisation de la SEI.

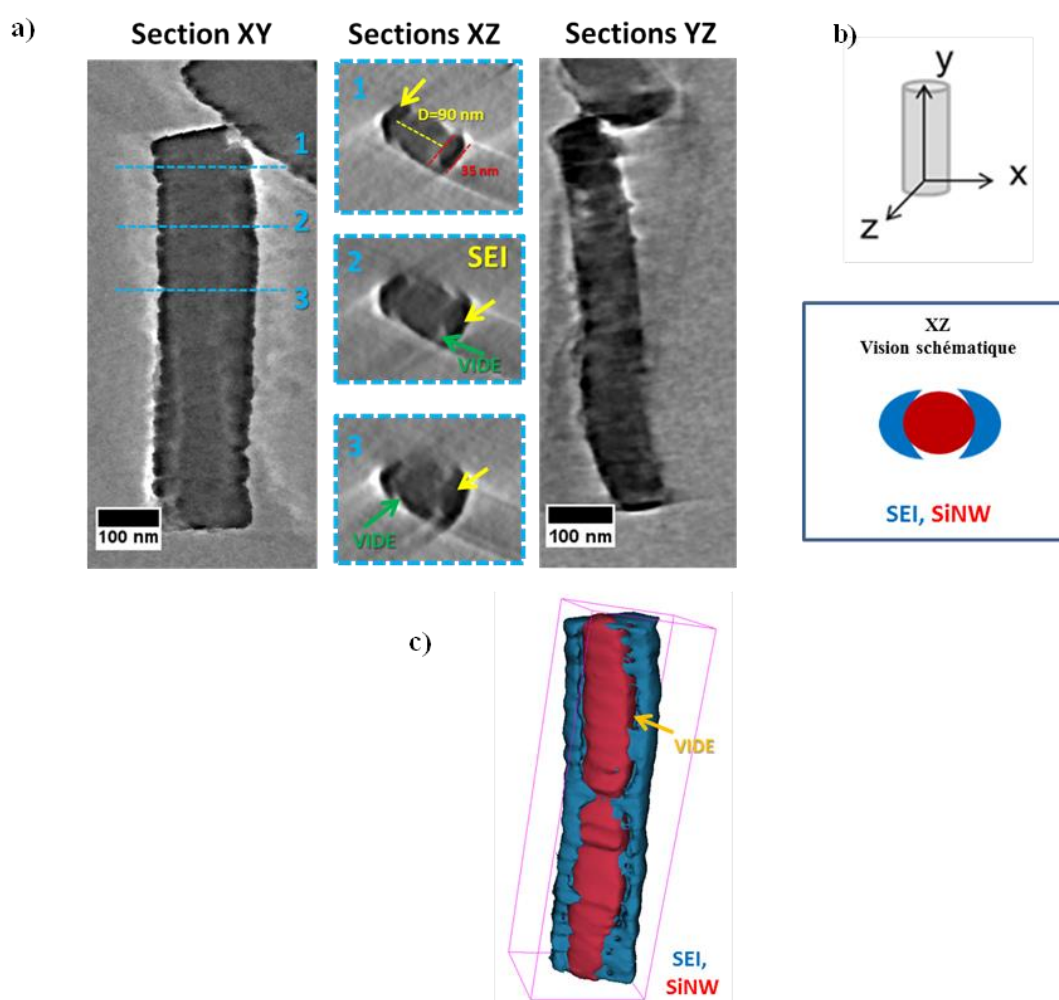


Figure 100 : Etude tomographique d'un nanofil de silicium après 3 cycles de lithiation/délithiation face à Li dans EC-DMC + LiPF₆ 1M + FEC 5wt% entre 20 mV et 0.6 V. (a) Sections orthogonales extraites du volume reconstruit; (b) Schéma illustrant les orientations des sections par rapport au nanofil (en haut) et représentation schématique d'une coupe transversale de ce nanofil illustrant la répartition de la SEI autour du nanofil (en bas). (c) Modélisation 3D du nanofil.

III.3.4 Bilan et discussion des résultats de l'étude morphologique 3D

L'analyse tomographique des nanofils de silicium à l'état délithié après 3 cycles de lithiation/délithiation (le premier à C/20 puis les suivants à C/5) dans un électrolyte contenant l'additif FEC nous ont permis d'accéder à différentes informations concernant leur morphologie et notamment concernant la localisation de la SEI.

Les analyses détaillées des volumes reconstruits pour chaque nanofil considéré ont permis de mettre en évidence la répartition inhomogène de la SEI autour du nanofil, aussi bien lorsque le potentiel de fin de délithiation est fixé à 2 V que lorsqu'il est abaissé à 0,8 V ou 0,6 V. Dans les trois cas, cette dernière est en effet située préférentiellement de part et d'autre du diamètre du nanofil, laissant ainsi une partie du silicium en contact avec l'électrolyte.

Du point de vue de la composition chimique, les projections élémentaires de la Figure 96, obtenues en mode imagerie filtrée du MET montrent que le carbone et l'oxygène semblent présents sur toute la largeur du nanofil. Il est probable que certains composés de la SEI restent malgré tout sur la surface du silicium mais en faible épaisseur et qu'ils ne soient donc pas observés sur les images avec la résolution utilisée. On peut par ailleurs envisager qu'une partie de la SEI recouvrait en partie ce silicium à l'intérieur de la batterie et qu'elle se soit décollée lors du rinçage de l'électrode où lors des premières secondes d'observation MET.

Il demeure cependant que la SEI est solidement accrochée au nanofil par deux points de contact situés de part et d'autre du diamètre et que le reste de la surface du nanofil est moins protégée par la SEI. Le problème est que sur ces zones la SEI risque de ne pas assurer correctement son rôle de passivation de surface. L'électrolyte peut alors se retrouver au contact du silicium et donc être soumis dès le cycle suivant aux faibles potentiels qui entraînent sa dégradation.

Quelques différences ont été observées entre les trois échantillons étudiés, délithiés jusqu'à 2 V, 0,8 V et 0,6 V. La première différence qu'on peut remarquer notamment sur les modèles surfaciques 3D des nanofils est liée à la rugosité de la SEI qui semble un peu plus importante dans le cas de l'échantillon délithié jusqu'à 2 V. Les petits agglomérats sont en effet moins présents lorsque le potentiel de fin de délithiation a été abaissé. L'autre différence, visible sur la Figure 101 ci-dessous qui reprend des sections transversales extraites des volumes reconstruits de chacun des nanofils, est la présence d'un vide entre la SEI et le nanofil, visible sur certaines sections des échantillons délithié jusqu'à 0,8 V et 0,6 V mais pas sur celui délithié jusqu'à 2 V. La présence de ce vide et son influence sur la stabilité du cyclage demeurent pour l'instant difficiles à expliquer avec ces seules analyses ex-situ.

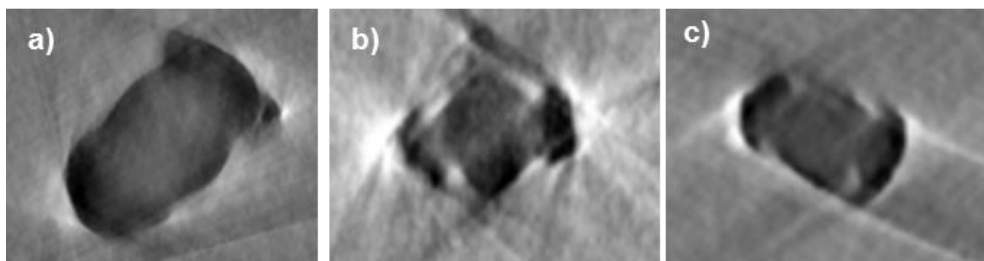


Figure 101 : sections transversales de nanofils de silicium à l'état délithié, après 3 cycles de lithiation/délithiation face à Li dans EC-DMC + LiPF_6 1M + FEC 5wt% entre 20 mV et (a) 2 V, (b) 0,8 V, et (c) 0,6 V.

III.4 Conclusions

Des nanofils de silicium ont été analysés par RMN MAS ^7Li et par MET-EELS à différents stades du premier cycle galvanostatique, dans le but de mieux comprendre les mécanismes de lithiation et délithiation de ce type d'électrode. Par ailleurs, une analyse morphologique des nanofils de silicium à l'état délithié a été effectuée après 3 cycles par tomographie électronique en transmission, dans le but de déterminer la localisation exacte de la SEI autour des nanofils.

Concernant l'analyse de la première lithiation par RMN et MET-EELS, des électrodes de nanofils de silicium ont été cyclées face à du lithium métallique en présence de l'électrolyte EC-DMC + LiPF_6 1M. Un régime lent de C/20 est utilisé et les cyclages sont interrompus à différents potentiels au cours du premier cycle. Les électrodes sont ensuite récupérées et rincées à la DMC avant de faire les analyses *ex situ*. Durant la première phase de la lithiation, ces analyses semblent mettre en évidence un mécanisme de lithiation différent de celui d'autres électrodes de silicium étudiées dans la littérature. Le faible déplacement chimique du signal RMN (1-3 ppm) semble en effet montrer la présence de lithium au voisinage de larges domaines de silicium et donc d'alliages Li_xSi pauvres en lithium¹. Ceci est confirmé par les analyses EELS qui montrent en début de lithiation une position en énergie du pic plasmonique d'environ 15,5 eV, ce qui correspond à une composition $\text{Li}_{0,5-0,65}\text{Si}$ ². Cette composition pauvre en lithium est plutôt caractéristique de la lithiation du silicium amorphe qui se fait selon un mécanisme de type solution solide, contrairement à la lithiation du silicium cristallin qui se fait selon un mécanisme biphasique avec une phase lithiée riche en lithium²¹. C'est donc probablement la coquille amorphe présente à la surface des nanofils à l'issue de la synthèse qui est lithiée en priorité.

La lithiation se poursuit ensuite et la concentration en lithium devient suffisante pour pouvoir pénétrer dans le silicium cristallin. La présence d'alliages plus riches en lithium est alors mise en évidence par MET-EELS avec une composition évaluée à $\text{Li}_{2,5\pm0,2}\text{Si}$ à partir de la position en énergie du pic plasmonique. En utilisant la même méthode, des études effectuées sur d'autres types d'électrodes à base de silicium avaient conclu à des compositions du même ordre de grandeur^{2,10}. La présence de cette composition d'alliage est donc en accord avec la lithiation du silicium cristallin selon un mécanisme biphasique. Le cœur cristallin reste d'ailleurs visible sur les observations MET au centre du nanofil. Une divergence avec les résultats de la littérature est cependant observée pour les analyses RMN où le pic à 16 ppm qui devrait être observé pour cette composition¹ n'est retrouvé sur aucun des échantillons analysés. Autour du potentiel de 70 mV où cette composition a été mise en évidence par spectroscopie EELS, le signal RMN reste en effet à 1-3 ppm. La raison de l'absence de ce pic n'a pas pu être clairement identifiée. Des résultats de RMN in-situ plus récents effectués sur des électrodes de nanofils de silicium ont en effet montré la présence de ce signal²⁴ donc l'influence de la morphologie 1D des nanofils de silicium ne peut être directement invoquée. Enfin, en fin de lithiation, à 20 mV, une augmentation du taux de lithium dans l'alliage est constatée par EELS, avec une composition de $\text{Li}_{2,7-3,1}\text{Si}$ déterminée grâce à la position en énergie du pic plasmonique. L'apparition sur le spectre RMN d'un signal proche de 5 ppm est cohérente avec cette augmentation du taux de lithium dans l'alliage.

Il faut par ailleurs noter que parallèlement à la formation de ces alliages Li-Si, des réactions de dégradation de l'électrolyte continuent de se produire au cours de la première réduction. L'intensité du signal de la RMN est en effet nettement plus élevée à la fin du premier cycle qu'au début du plateau d'insertion du silicium. Cela signifie qu'il n'y a pas de réelle passivation de l'électrode par la SEI. Les petits pics présents dans les plasmons de cette SEI à 19,5 et 22 eV semblent en accord avec la présence

²⁴ Ogata, K., Salager, E., Kerr, C. J., Fraser, E., Ducati, C., Morris, J., Hofmann, S. & Grey, C. P. Revealing lithium-silicide phase transformations in nano-structured silicon-based lithium ion batteries via in situ NMR spectroscopy. *Nat. Commun.* **5**, 3217 (2014).

de carbonates dans la SEI. La présence de LiF a par ailleurs été mise en évidence grâce à des analyses par RMN du fluor. Ce sont probablement ces deux types de composés qui mènent à l'existence de deux pics dans le signal RMN de la SEI.

Concernant l'étude de nanofils de silicium à l'état délithié, les analyses RMN montrent que c'est uniquement le signal de la SEI avec un déplacement chimique négatif qui est détecté, ce qui prouve que le lithium a bien été extrait de la structure du silicium. La valeur de la position en énergie du pic plasmonique du silicium amorphe récupéré à l'issue de cette délithiation est cependant légèrement inférieure à celle du silicium de départ, ce qui pourrait s'expliquer par une augmentation de la porosité de l'électrode et une diminution de la densité électronique par unité de volume²². Cette structure poreuse du silicium amorphe récupéré en fin de délithiation est en accord avec les images MET sur lesquelles on distingue des petites tâches de contraste plus clair.

Une étude morphologique plus poussée a par ailleurs été effectuée sur les nanofils délithiés grâce à la tomographie électronique en transmission. C'est la première fois que cette technique est utilisée pour caractériser des nanofils de silicium issus d'électrodes de batteries Li-ion. Trois cycles de lithiation/délithiation ont été effectués et l'influence du potentiel de fin de délithiation a été étudiée. Ces analyses tomographiques ont permis de mettre en évidence la répartition inhomogène de la SEI autour des nanofils de silicium. Cette dernière est en effet accrochée à la surface des nanofils par deux points d'ancrage préférentiels diamétralement opposés tandis qu'une partie de la surface du nanofil de silicium se retrouve non protégée. Le risque est donc que l'électrolyte, au contact de cette surface de silicium continue de se dégrader au cycle suivant pour former une nouvelle couche de SEI. La déformation de la SEI constatée grâce à ces analyses 3D est probablement due aux importantes contraintes mécaniques qu'elle subit au cours de la délithiation, à cause de la diminution de diamètre du nanofil sur lequel elle s'est formée. Cette répartition inhomogène de la SEI autour du nanofil reste vraie lorsque le potentiel de fin de délithiation est abaissé de 2 V à 0,8 V ou 0,6 V. La principale différence morphologique observée lorsque le potentiel de fin de délithiation est abaissé réside dans la nature du point de contact entre le nanofil et la SEI. Pour les cut-off de 0,6 V et 0,8 V, la présence d'un vide entre la SEI et la surface du nanofil de silicium est constatée sur certaines sections du volume reconstruit alors que la SEI observée lors de la délithiation jusqu'à 2 V reste bien collée au nanofil sur une surface de contact plus importante.

CHAPITRE 4

**Etude du vieillissement des électrodes de
nanofils de silicium et exploration de voies
d'amélioration de la durée de vie**

IV Etude du vieillissement des électrodes de nanofils de silicium et exploration de voies d'amélioration de la durée de vie

Le principal frein concernant l'utilisation d'anodes en silicium dans les batteries lithium-ion est la faible durée de vie de ce matériau en cyclage. Notamment, pour une application sur le véhicule électrique, plusieurs années de fonctionnement sans pertes de performances sont nécessaires pour éviter de changer la batterie au cours de l'utilisation du véhicule. Cela représente typiquement plusieurs milliers de cycles. Ce chapitre porte sur les travaux effectués dans le but de mieux comprendre le vieillissement des électrodes à base de nanofils de silicium et d'aller vers une augmentation de leur durée de vie. Ici encore, l'utilisation d'électrodes de nanofils de silicium synthétisées directement sur le collecteur de courant, (et donc sans additifs de mise en forme) est particulièrement intéressante car elle permet de faciliter l'analyse du matériau après cyclage. Après une brève présentation des résultats obtenus dans des conditions de cyclage standards (IV.1), différentes stratégies ayant permis une nette amélioration de la rétention de capacité seront présentées : la limitation de la capacité (IV.2), l'abaissement du potentiel de fin de délithiation et l'utilisation d'additifs (IV.3). Enfin, la dernière partie concernera les analyses effectuées *ex situ* sur des électrodes cyclées en prenant en compte l'une ou plusieurs des stratégies précédemment évoquées (IV.4).

IV.1 Introduction : vieillissement dans les conditions standards

L'utilisation de nanofils de silicium a été initialement envisagée afin d'assurer une meilleure stabilité du cyclage par rapport à des électrodes composites à base de silicium^{1,2}. Depuis, différents types de nanostructures plus complexes ont été proposées pour augmenter encore davantage la durée de vie^{3,4}. Dans ce chapitre, c'est l'influence de différents paramètres de cyclage qui a été étudiée mais le matériau en lui-même n'a pas été modifié. Avant de présenter l'influence des différents paramètres de cyclage, le vieillissement de ces électrodes de nanofils de silicium est d'abord présenté dans des conditions de cyclage standards.

Une méthode de vieillissement courante pour tester une électrode de batterie lithium-ion consiste à effectuer un cyclage galvanostatique face à du lithium métallique entre deux bornes de potentiels fixes et de suivre l'évolution de la capacité délivrée et du rendement coulombique en fonction du nombre de cycles. Les bornes de potentiel varient évidemment en fonction du matériau testé. Pour le silicium, les bornes de potentiel généralement utilisées sont entre 0 et 20 mV pour la lithiation et entre 1,5 et 3 V pour la délithiation^{5,6}. L'électrolyte utilisé est un électrolyte commercial de type EC/DMC/DEC + LiPF₆ 1M (LP71).

¹ Chan, C. K., Peng, H., Liu, G., McIlwrath, K., Zhang, X. F., Huggins, R. a & Cui, Y. High-performance lithium battery anodes using silicon nanowires. *Nat. Nanotechnol.* **3**, 31–5 (2008).

² Laïk, B., Eude, L., Pereira-Ramos, J.-P., Cojocaru, C. S., Pribat, D. & Rouvière, E. Silicon nanowires as negative electrode for lithium-ion microbatteries. *Electrochim. Acta* **53**, 5528–5532 (2008).

³ Wu, H., Chan, G., Choi, J. W., Ryu, I., Yao, Y., McDowell, M. T., Lee, S. W., Jackson, A., *et al.* Stable cycling of double-walled silicon nanotube battery anodes through solid-electrolyte interphase control. *Nat. Nanotechnol.* **7**, 310–5 (2012).

⁴ Wu, H. & Cui, Y. Designing nanostructured Si anodes for high energy lithium ion batteries. *Nano Today* **7**, 414–429 (2012).

⁵ Liang, B., Liu, Y. & Xu, Y. Silicon-based materials as high capacity anodes for next generation lithium ion batteries. *J. Power Sources* **267**, 469–490 (2014).

Des cyclages prolongés ont ainsi été effectués entre 20 mV et 2 V avec un courant de C/5 d'une part et un courant de 1C d'autre part. La capacité initiale est beaucoup plus élevée à faible régime : elle est de 2650 mAh.g⁻¹ à C/5 et de 1690 mAh.g⁻¹ à 1C. Ceci peut s'expliquer par le fait que le régime de 1C est trop rapide pour que les ions lithium puissent diffuser jusqu'au cœur du nanofil. Comme vu dans le chapitre 3, la diffusion des ions Li⁺ se fait plus facilement dans le silicium amorphe que dans le silicium cristallin⁷. Ainsi, au fur et à mesure du cyclage, le lithium s'insère d'abord dans la coquille de silicium amorphe qui a été reformée au cycle précédent puis peut progressivement s'insérer dans le silicium cristallin restant. Le cœur cristallin est ainsi progressivement lithié, ce qui explique l'augmentation de la capacité pendant les premiers cycles. Ensuite, les phénomènes de vieillissement entrent en jeu et la capacité diminue. La même évolution générale est observée à C/5, même si le régime plus lent permet une meilleure lithiation dès les premiers cycles.

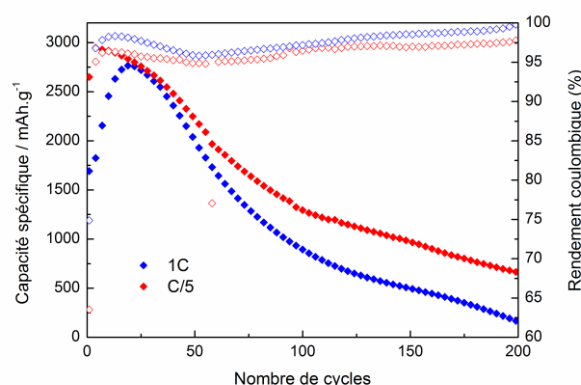


Figure 102 : Cyclage des nanofils de silicium à 1C et C/5 face à Li métal dans l'électrolyte LP71. Evolution de la capacité délithiée (symboles pleins) et du rendement coulombique (symboles vides). Pour une meilleure clarté du graphe, seul un symbole sur 3 est visible.

La tenue de la capacité est meilleure à C/5 qu'à 1C. Il est probable que l'échange des ions lithium plus rapide à 1C crée davantage de contraintes sur le matériau tandis qu'un régime de C/5 laisse plus de temps pour accommoder les variations de volume et entraîne une plus grande stabilité du cyclage. Le rendement coulombique, quant à lui, est globalement meilleur à un régime de 1C qu'à C/5. Une explication possible est que lorsque le régime est plus rapide, le temps passé à des potentiels où la SEI peut se former est plus court donc il se forme probablement moins de SEI, ce qui diminue l'irréversibilité du cyclage.

IV.2 Influence de la limitation en capacité

IV.2.1 Principe

Certaines études ont déjà apporté des indications sur des conditions de cyclage permettant d'améliorer la stabilité du cyclage, en maintenant par exemple le potentiel de fin de lithiation au-

⁶ Zamfir, M. R., Nguyen, H. T., Moyen, E., Lee, Y. H. & Pribat, D. Silicon nanowires for Li-based battery anodes: a review. *J. Mater. Chem. A* 1, 9566 (2013).

⁷ Key, B., Morcrette, M., Tarascon, J. & Grey, C. P. Pair Distribution Function Analysis and Solid State NMR Studies of Silicon Electrodes for Lithium Ion Batteries : Understanding the (De) lithiation Mechanisms. *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 503–512 (2011).

dessus de 100 mV^{8,9,10}. Plusieurs travaux présentent par ailleurs des cyclages d'électrodes de silicium en limitant la capacité^{10,11,12}.

Les larges variations volumiques subies par le silicium au cours du cyclage créent inmanquablement des fortes contraintes mécaniques sur le matériau et sur la SEI, ce qui explique probablement en grande partie la perte de capacité observée pour le cyclage standard. Pour améliorer la durée de vie de l'électrode, un premier axe de travail consiste donc à tenter de limiter ces variations volumiques pour diminuer les contraintes. Les variations de volume surviennent lorsque le lithium vient alternativement s'insérer et s'extraire du silicium. L'augmentation de volume associée à la formation des différentes compositions d'alliages a été présentée dans le Chapitre 1 (cf. Figure 15). Limiter le nombre d'ions lithium échangés, c'est-à-dire limiter la capacité de l'électrode, doit donc permettre de limiter les variations de volume.

Deux stratégies apparaissent alors. La première consiste à limiter la lithiation du matériau, c'est-à-dire à maintenir un faible taux de lithium dans l'alliage, ce qui revient à éviter un trop fort gonflement des nanofils. La seconde consiste à venir dans un premier temps lithier le silicium au maximum de sa capacité (3580 mAh.g⁻¹) puis à limiter le nombre d'ions lithium extraits à chaque délithiation pour conserver des alliages riches en lithium et éviter une trop forte contraction du volume. Ces deux stratégies sont illustrées dans la Figure 103.

Ces tests ont été dans un premier temps effectués à faible régime (C/5) puis ce dernier a été augmenté jusqu'à 1C afin de pouvoir réduire la durée globale des cyclages. L'électrolyte utilisé pour la première série de tests à C/5 est un mélange ternaire de carbonate (EC/DEC/DMC) avec LiPF₆ à 1M. Pour les tests effectués à 1C, l'électrolyte utilisé est l'électrolyte préparé au laboratoire de type LP30, déjà présenté dans le deuxième chapitre (cf. partie II.2.2).

⁸ Cui, L., Ruffo, R., Chan, C. K., Peng, H. & Cui, Y. Crystalline-Amorphous Core - Shell Silicon Nanowires for High Capacity and High Current Battery Electrodes. *Nano Lett.* 9, 491–495 (2009).

⁹ Laïk, B., Ung, D., Caillard, A., Sorin Cojocaru, C., Pribat, D. & Pereira-Ramos, J.-P. An electrochemical and structural investigation of silicon nanowires as negative electrode for Li-ion batteries. *J. Solid State Electrochem.* 14, 1835–1839 (2010).

¹⁰ Obrovac, M. N. & Krause, L. J. Reversible Cycling of Crystalline Silicon Powder. *J. Electrochem. Soc.* 154, A103 (2007).

¹¹ Chakrapani, V., Rusli, F., Filler, M. a. & Kohl, P. a. Silicon nanowire anode: Improved battery life with capacity-limited cycling. *J. Power Sources* 205, 433–438 (2012).

¹² Oumellal, Y., Delpuech, N., Mazouzi, D., Dupré, N., Gaubicher, J., Moreau, P., Soudan, P., Lestriez, B., *et al.* The failure mechanism of nano-sized Si-based negative electrodes for lithium ion batteries. *J. Mater. Chem.* 21, 6201 (2011).

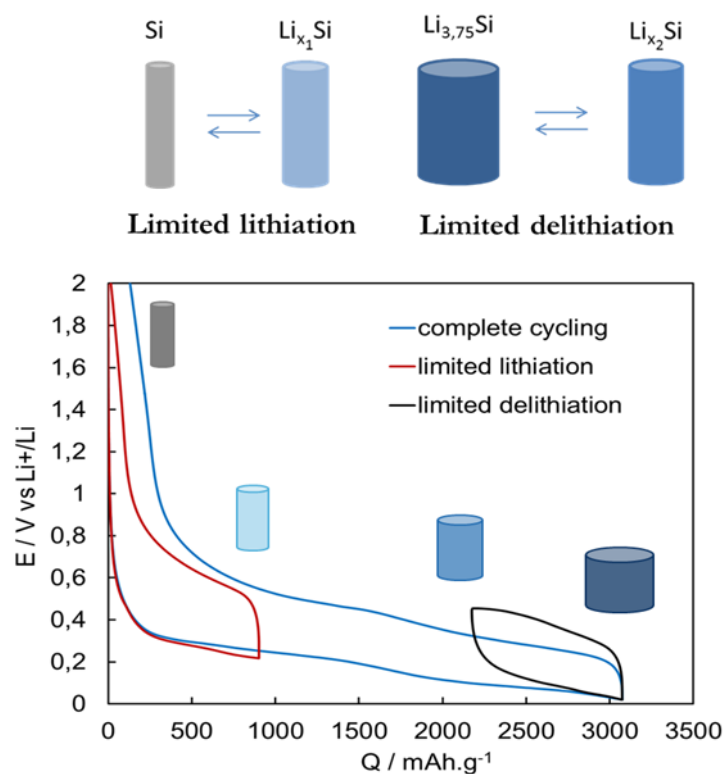


Figure 103 : Illustration du principe de la limitation en capacité et des deux stratégies possibles : limitation de la lithiation et de la délithiation

La valeur de la capacité a été fixée à 900 mAh.g^{-1} , ce qui correspond à l'échange d'environ un ion lithium ($x=0,94$). Cette valeur est largement inférieure à la capacité maximale du silicium (3580 mAh.g^{-1}) mais elle reste également nettement supérieure à celle du graphite (372 mAh.g^{-1}). Il faut par ailleurs noter que la capacité totale de la cellule ne dépend pas uniquement de l'électrode négative. L'influence de la capacité de l'électrode de silicium sur l'énergie de la cellule a ainsi été abordée dans la partie I.3.4.

IV.2.2 Limitation de la lithiation

Comme cela a été vu dans le chapitre 3, le silicium cristallin et le silicium amorphe sont connus pour avoir des comportements différents au cours de la lithiation. La limitation de la capacité a donc été effectuée d'une part sur les nanofils cristallins d'origine, et d'autre part sur des nanofils préalablement amorphisés afin de comparer les deux comportements.

Les nanofils sont initialement cristallins avec une coquille amorphe plus ou moins épaisse (cf. chapitre 2) mais l'amorphisation du silicium peut être obtenue facilement en effectuant un premier cycle complet de lithiation/délithiation. En effet, comme présenté dans le chapitre précédent, le silicium reformé après complète délithiation de l'alliage Li_xSi présente une structure amorphe. Ce premier cycle a été effectué à faible régime (C/20) avec un potentiel de fin de lithiation de 20 mV. La capacité réversible délivrée est de 3475 mAh.g^{-1} , valeur proche de la capacité théorique, ce qui permet de supposer qu'une large majorité du silicium a été lithiée puis amorphisée.

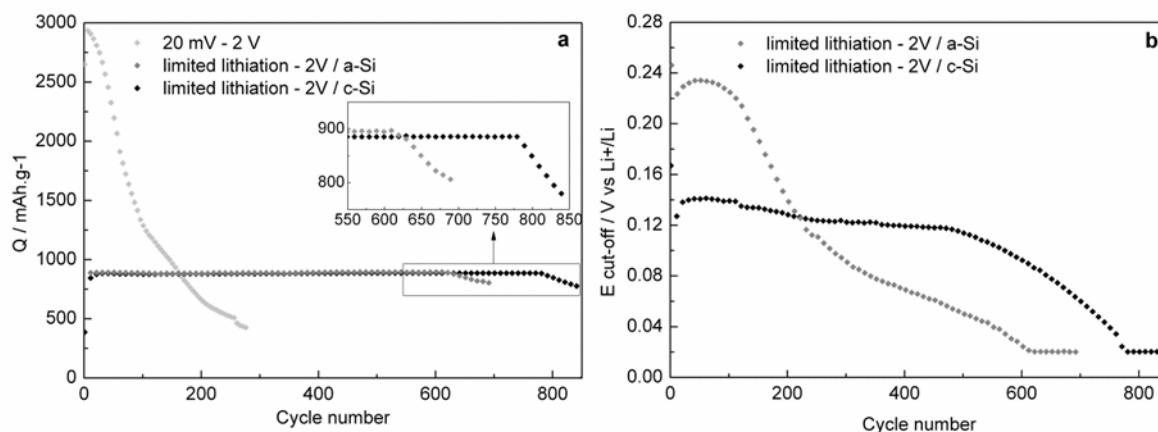


Figure 104 : Cyclage des électrodes de nanofils de silicium face à Li métal à C/5 : influence de la méthode de cyclage utilisée. Evolution de la capacité délithiée (a) et du potentiel de fin de lithiation (b) en fonction du nombre de cycles.

La limitation de la lithiation a ainsi été effectuée i) dès le premier cycle (c-Si) et ii) à partir du deuxième cycle (a-Si). L'évolution des capacités délithiées au cours du cyclage est présentée sur la Figure 104a) et comparée avec celle du cyclage complet (sans limitation de la lithiation). La limitation de la capacité a permis dans les deux cas une nette augmentation de la rétention de capacité puisque 780 et 610 cycles à 900 mAh.g^{-1} sont respectivement obtenus en limitant la capacité dès le premier cycle et après un premier cycle d'amorphisation. Pour le cyclage complet de référence, la capacité chute rapidement et atteint une valeur inférieure à 900 mAh.g^{-1} dès le cycle 160. Même si la capacité délivrée au début du cyclage est nettement inférieure, la capacité cumulée délivrée par l'électrode au cours de son utilisation (c'est-à-dire pendant la phase du cyclage où la capacité reste supérieure ou égale à 900 mAh.g^{-1}) passe de 284 mAh.g^{-1} dans le cas d'un cyclage complet, à 685 mAh.g^{-1} dans le cas d'un cyclage limité à 900 mAh.g^{-1} . L'amorphisation du silicium au premier cycle n'a en revanche pas permis d'améliorer la durée de vie puisque la perte de capacité est observée environ 170 cycles plus tôt que lorsque la limitation de la capacité est effectuée dès le premier cycle.

L'évolution du potentiel de fin de lithiation est présentée dans la Figure 104b. Dans les deux cas (nanofils initialement amorphisés ou non), une diminution progressive du potentiel de coupure est nécessaire pour atteindre la consigne de 900 mAh.g^{-1} . Puis lorsque le potentiel limite de 20 mV est atteint, cette consigne ne peut plus être atteinte et la capacité commence à diminuer. Cependant, l'évolution du potentiel de coupure est différente pour les deux types de cyclage. Pour les nanofils initialement cristallins, ce dernier reste assez stable, autour de 120 mV, pendant les 500 premiers cycles, puis il diminue progressivement jusqu'à la limite de 20 mV. Au contraire, lorsque le silicium a été préalablement amorphisé, le premier palier de lithiation est plus haut, ce qui mène à un potentiel de coupure supérieur à 240 mV au début du cyclage, puis une brusque chute jusqu'à 75 mV suivie d'une diminution progressive jusqu'à 20 mV.

Deux phénomènes peuvent être invoqués pour expliquer la diminution du potentiel de coupure. Le premier est une augmentation de l'impédance de l'électrode qui entraîne un abaissement du plateau de lithiation et un relèvement du plateau de délithiation. Le second est une perte progressive de matériau actif qui nécessiterait de lithier plus fortement le matériau restant pour atteindre la consigne de capacité, et donc de descendre à des potentiels plus bas. Pour mieux comprendre l'évolution du potentiel de coupure dans notre cas, l'allure des courbes de charge/décharge est examinée. Ces courbes sont présentées sur la Figure 105 ci-dessous.

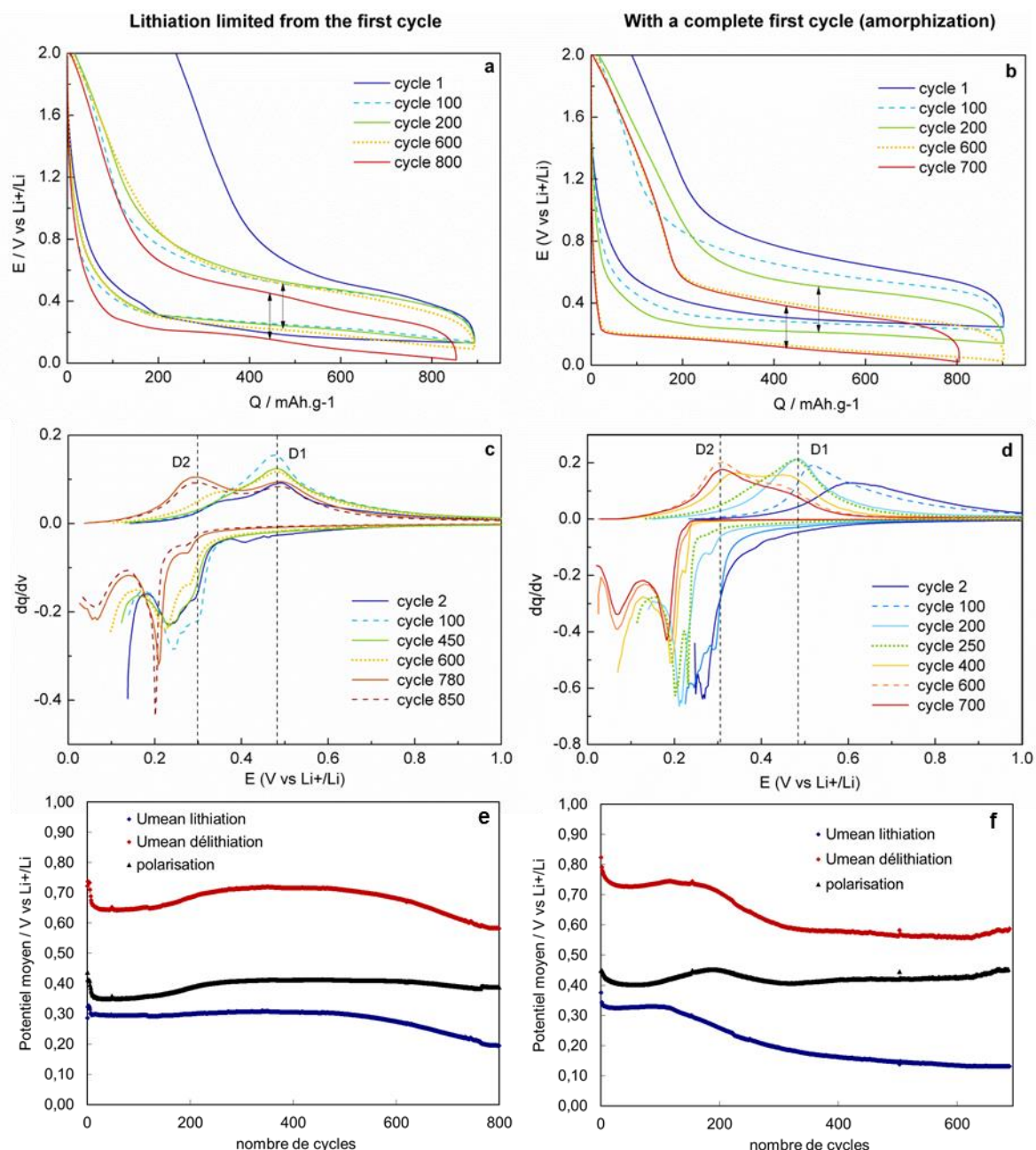


Figure 105 : Cyclage des nanofils de silicium à $C/5$ face à Li métal. Lithiation limitée à 900 mAh.g^{-1} dès le premier cycle (a,c,e) et après un premier cycle d'amorphisation du silicium (b,d,f). Evolution des courbes capacité-potential (a,b), des courbes de capacité incrémentale (c,d) et du potentiel moyen de lithiation et délithiation (e,f).

Les Figure 105a) et b) représentent le potentiel de l'électrode en fonction de la capacité pour l'électrode cyclée en limitant la lithiation dès le premier cycle (Figure 105a) et pour l'électrode initialement amorphisée (Figure 105b). On observe sur ces deux graphes un décalage de toute la courbe de lithiation/délithiation vers les bas potentiels au cours du cyclage. Cependant, la polarisation, ou hystérèse, c'est-à-dire l'écart entre les plateaux de lithiation et de délithiation, schématisée par les flèches verticales, n'évolue pas de façon significative. Le potentiel moyen de la lithiation et de la délithiation a été calculé afin de pouvoir quantifier cette observation. Les résultats sont présentés sur les Figure 105e) et f). La polarisation, également présentée sur ces courbes, correspond à la différence entre le potentiel moyen de délithiation et le potentiel moyen de lithiation. Ces graphes confirment que

dans les deux cas il s'agit bien d'un décalage conjoint des potentiels moyens de lithiation et délithiation mais qu'il n'y a pas de variation significative de la polarisation qui reste comprise entre 0,36 V et 0,41 V dans le cas d'une limitation de capacité dès le premier cycle et entre 0,40 V et 0,45V dans le cas d'une limitation après un premier cycle complet.

L'évolution du potentiel des différentes étapes de la lithiation et de la délithiation ainsi que leurs contributions respectives peut être suivie plus facilement en traçant les courbes de capacité incrémentale, c'est-à-dire la dérivée de la capacité en fonction du potentiel. Sur ces courbes, un pic correspond à un plateau d'insertion ou d'extraction du lithium. Comme cela a déjà été présenté dans la littérature^{10,7}, deux étapes de lithiation et de délithiation peuvent être identifiées pour le silicium. La première correspond à la conversion entre le silicium et un premier type d'alliages pauvres en lithium, contenant encore des clusters de silicium. La seconde étape correspond quant à elle à la conversion entre cet alliage pauvre en lithium et un alliage plus riche où les clusters de silicium ont été lithiés à leur tour. Les pics de potentiel de délithiation associés à ces deux étapes seront appelés D1 et D2 par la suite. Leur analyse nous donne plus d'information sur les différences de cyclage entre le silicium cristallin et le silicium amorphe.

Lorsque le cycle d'amorphisation a été effectué avant de limiter la capacité, seul un pic d'oxydation (D1) est observé jusqu'au cycle 200, c'est-à-dire tant que le potentiel de coupure reste supérieur à 120 mV. Ceci est caractéristique de la présence d'alliages faiblement lithiés¹⁰. Comme cela a été évoqué dans le chapitre 3, l'insertion du lithium se fait plus facilement dans le silicium amorphe que dans le silicium cristallin et il se forme ainsi une solution solide ayant un faible taux de lithium. Le potentiel du pic de délithiation est initialement de 0,6 V et diminue progressivement jusqu'au cycle 200 où il atteint la valeur de 0,48 V.

Puis, entre les cycles 200 et 610, l'émergence d'un second pic D2 entre 0,3V et 0,4 V marque l'apparition d'alliages plus fortement lithiés¹⁰. L'intensité de ce second pic augmente au cours du cyclage, tandis que celle du pic D1 diminue. La capacité totale étant constante, l'apparition du pic D2 associée à la diminution du pic D1, met en évidence le fait qu'il se forme moins d'alliage pauvre en lithium et de plus en plus d'alliage riche. Cela peut être expliqué par une perte progressive de matériau actif, qui se voit compensée par une augmentation du taux de lithium moyen dans l'alliage pour atteindre les 900 mAh.g⁻¹. Quand le potentiel de coupure limite de 20 mV est atteint, après le cycle 610, la décroissance simultanée de l'intensité des deux pics suggère que le taux maximal de lithium a été atteint et que la perte de matériau actif ne peut plus être compensée, ce qui mène à une diminution de la capacité.

Cette hypothèse d'une perte progressive de matériau actif est cohérente avec l'évolution générale des courbes capacité-potentiel. En effet, une capacité donnée délivrée grâce à une grande quantité de silicium (en bleu sur la Figure 106) nécessitera un faible taux de lithiation de l'alliage Li_{x1}Si . Quand, suite à des pertes de matériau, cette capacité doit au contraire être délivrée sur une petite quantité de silicium (en rouge sur la Figure 106), le taux de lithiation de l'alliage Li_{x3}Si sera plus élevé, ce qui modifie l'allure de la courbe. Ainsi, comme illustré sur la Figure 106, une capacité constante qui correspond en réalité à une augmentation progressive du taux moyen de lithiation dans l'électrode se traduit par un décalage de toute la courbe vers les bas potentiels. C'est bien ce comportement qui est observé dans notre cas.

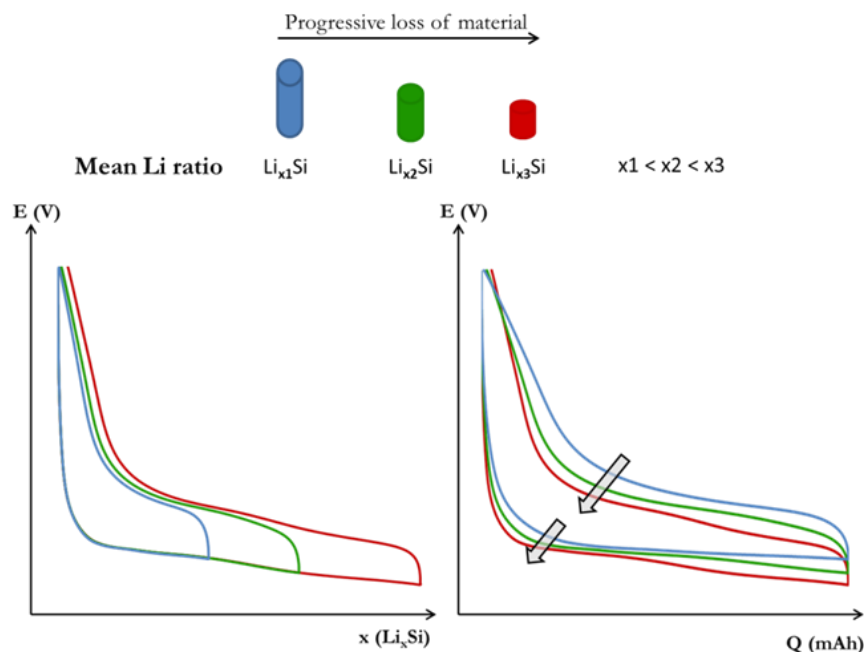


Figure 106 : Evolution de l'allure des courbes électrochimiques pour un cyclage limité en capacité avec une perte progressive de matériau actif.

Tout comme pour le pic D1 jusqu'au cycle 200, un décalage du potentiel du pic D2 est observé entre les cycles 200 et 610. La raison de ce décalage n'a pas été clairement définie mais une hypothèse probable est que plus le taux de lithium dans l'alliage augmente, plus le potentiel du pic associé diminue. Ainsi, jusqu'au cycle 200 le taux moyen de lithium dans la solution solide augmente progressivement pour compenser les pertes de matière. Puis, au-delà d'une certaine richesse en lithium dans l'alliage, un nouveau mécanisme d'insertion entre en jeu et entraîne l'apparition de nouveaux alliages et donc du second pic de délithiation. Le potentiel du second pic diminue à son tour progressivement au fur et à mesure que le taux de lithium augmente jusqu'à atteindre sa valeur limite de 0,3 V.

Le comportement est un peu différent pour du silicium initialement cristallin. En effet, dans ce cas, le pic D2 est présent dès le début du cyclage, même s'il est de faible intensité. Cela signifie que des alliages riches en lithium sont également présents dès le début du cyclage. Comme le réseau du silicium cristallin est difficile à casser, il est probablement plus favorable de faire intervenir des alliages riches en lithium à partir de silicium amorphe que de lithier le cœur cristallin du nanofil qui n'a pas encore réagi. Ces deux phénomènes se produisent plus vraisemblablement simultanément. Jusqu'au cycle 450, l'intensité du pic D2 reste faible et quasiment constante. Les cycles sont par ailleurs superposables et le potentiel de fin de lithiation reste constant. On peut en déduire que c'est la même quantité de silicium actif qui est impliquée à chaque cycle. Il s'agit vraisemblablement du silicium amorphe issu de la délithiation du cycle précédent, et d'une faible part du silicium cristallin se rajoutant à chaque cycle, qui permet de compenser les pertes progressives de matériau actif. Puis, après le cycle 450, lorsque toute la réserve de silicium cristallin a été consommée, l'évolution devient similaire à celle du cyclage précédent avec un décalage du pic D2 et une augmentation progressive de son intensité pour compenser la diminution de celle du pic D1 et atteindre la capacité imposée de 900 mAh.g⁻¹.

Les deux processus de vieillissement déduits des courbes électrochimiques sont résumés sur le schéma de la Figure 107 ci-dessous.

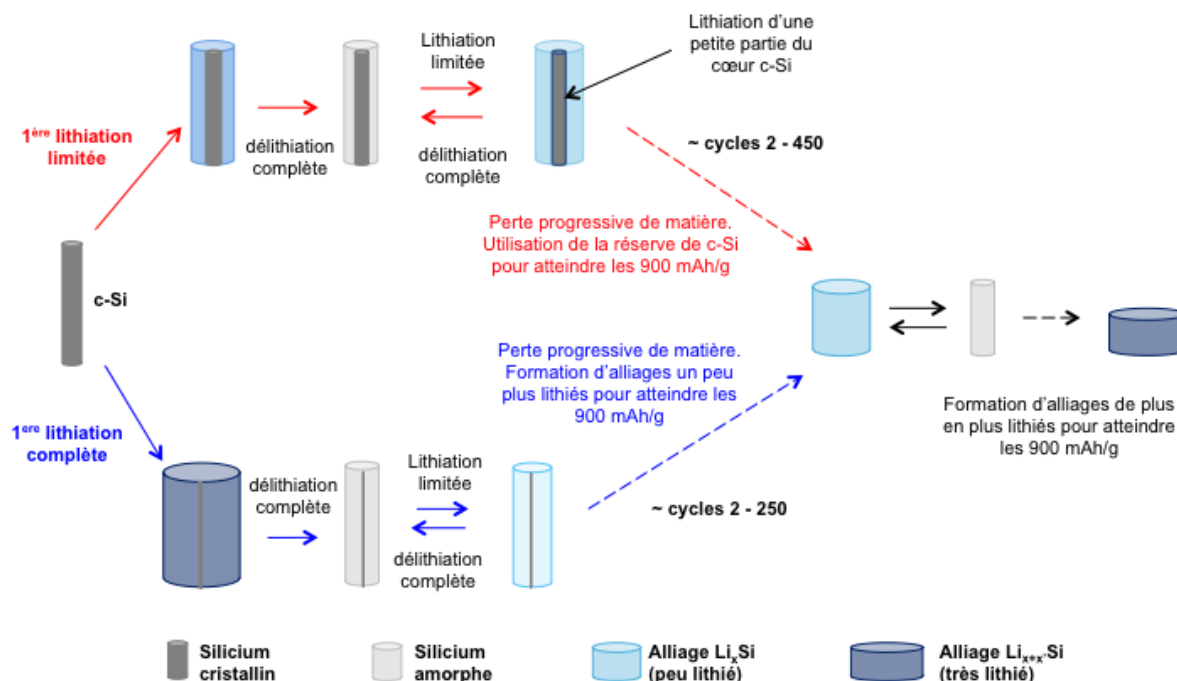


Figure 107 : Schéma récapitulatif des mécanismes de vieillissement des électrodes lors de cyclages à C/5 avec limitation de la lithiation à 900 mAh.g⁻¹.

Les nanofils de silicium sont initialement cristallins. Dans le premier cas, illustré ici en rouge, le cyclage est effectué en limitant la lithiation dès le premier cycle. Dans le second cas, illustré ici en bleu, un premier cycle d'amorphisation est préalablement effectué. Deux mécanismes de vieillissement sont alors observés pendant la première partie du cyclage, ne faisant intervenir que des alliages faiblement lithiés. Puis en fin de cyclage, le vieillissement devient similaire pour les deux types de cyclage. Sur ce schéma, la couleur des nanofils lithiés représentés et leur diamètre sont liés à leur taux moyen de lithium : plus le taux de lithium est élevé, plus le bleu est foncé et plus le diamètre est gros. La longueur des nanofils, quant à elle, est liée à la quantité de matériau actif disponible pour le cyclage dans l'électrode.

IV.2.3 Limitation de la délithiation

La seconde stratégie que nous avons étudiée consiste à travailler avec uniquement des alliages fortement lithiés et à limiter leur délithiation. L'objectif est ici encore de limiter les variations de volume mais en gardant cette fois-ci les nanofils dans un état lithié, donc avec des gros diamètres et en conservant une partie du lithium à l'intérieur de la structure du silicium. Par ailleurs, cette stratégie permet de limiter les variations de potentiel entre la fin de la lithiation (20 mV) et la fin de la délithiation (<0,6 V pendant la plus grande partie du cyclage, au lieu de 2 V dans le cas du cyclage complet). L'intérêt de limiter les variations de potentiel est de limiter les réactions électrochimiques impliquant l'électrolyte, ce qui pourrait induire une stabilisation de la SEI. Une lithiation complète des nanofils a été préalablement effectuée à C/20 jusqu'à 20 mV afin d'insérer un maximum de lithium dans l'électrode. Le cyclage a ensuite été effectué à C/5 en limitant à chaque cycle la délithiation à C/5 et en relithiant jusqu'à 20 mV (cf. Figure 103). L'évolution de la capacité délithiée et du potentiel de fin de délithiation sont présentés sur la Figure 108a et l'allure des cycles de charge/décharge est présentée sur les Figure 108b et c.

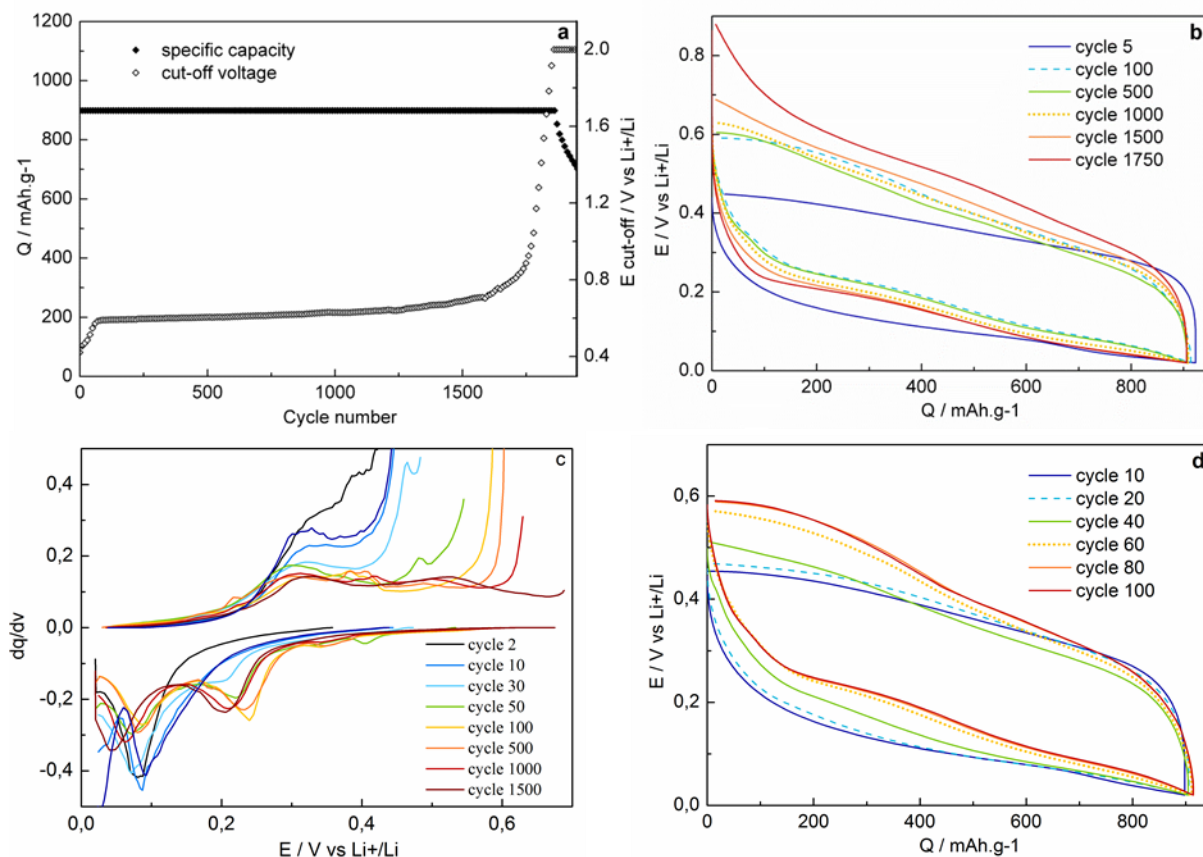


Figure 108 : Cyclage des nanofils de silicium à C/5 face à Li métal en limitant la délithiation à 900 mAh.g⁻¹. Evolution de la capacité spécifique et du potentiel de coupure en fonction du nombre de cycles (a) et évolution de l'allure des courbes capacité-potential (b) et de capacité incrémentale (c). Détails des courbes capacité-potential pour les 100 premiers cycles (d)

Au début du cyclage, le potentiel de fin de délithiation est de 0,45 V, ce qui correspond au potentiel de l'un des plateaux couramment observé lors de la délithiation du silicium. Ce potentiel augmente pendant les 70 premiers cycles, puis se stabilise autour de 0,6 V pendant la plus grande partie du cyclage. Cette transition du potentiel de fin de délithiation après quelques dizaines de cycles est associée à un changement de comportement sur les courbes de capacité incrémentale. En effet, pour les premiers cycles, seul un pic de réduction est observé, à bas potentiel, ce qui laisse à penser que seuls des alliages riches en lithium sont reformés chaque lithiation. Il n'est donc pas nécessaire de passer par des alliages pauvres en lithium pour délithier les 900 mAh.g⁻¹ imposés. Dès le cycle 30, l'apparition d'un deuxième pic de réduction montre que de nouveaux alliages sont formés au cours du cyclage. L'apparition de ce deuxième pic s'accompagne d'une diminution du premier pic de lithiation à 0,1 V. De manière analogue à ce qui a été observé dans la partie précédente, ce comportement peut être expliqué par une perte progressive de matériau. L'alliage restant a donc besoin d'être plus fortement délithié pour atteindre les 900 mAh.g⁻¹, ce qui nécessite la formation de plus en plus d'alliages faiblement lithiés.

Nous observons qu'à partir du cycle 70 environ, la proportion entre les deux pics n'évolue plus, ce qui signifie que les mêmes alliages sont impliqués à chaque cycle. Une longue phase de cyclage stable est alors observée, avec un potentiel de coupure autour de 0,6 V pendant plus d'un millier de cycles. Une légère augmentation de la polarisation est progressivement observée entre les cycles 100 et 1500 mais le phénomène de perte de matière n'est plus observé de façon significative.

Enfin, après le cycle 1500, une accélération de l'augmentation du potentiel de coupure est observée. Une fois le potentiel de 0,8 V dépassé, ce dernier remonte très rapidement jusqu'à 2V. Une fois ce potentiel limite atteint vers le cycle 1850, la consigne de délithiation de 900 mAh.g^{-1} ne peut plus être atteinte et la capacité commence à diminuer.

La limitation de la délithiation n'est pas une stratégie applicable en cellule complète à cause de l'immense capacité irréversible induite au premier cycle, mais ces performances nous montrent malgré tout que contenir le potentiel de fin de délithiation à de faibles valeurs est prometteur pour stabiliser le cyclage. L'influence de ce paramètre est l'objet de la partie IV.3.

IV.2.4 Influence du régime de courant

L'augmentation du nombre de cycles entraîne logiquement une augmentation des temps de cyclage nécessaires. A titre d'exemple, effectuer 500 cycles à 900 mAh.g^{-1} requiert plus de 50 jours à C/5. Afin de réduire les temps de cyclage, les caractérisations suivantes ont été effectuées à un régime de 1C qui permet d'effectuer ces mêmes 500 cycles en une dizaine de jours. Comme déjà évoqué dans la partie IV.1., ce régime assez rapide est bien supporté par l'électrode de nanofils de silicium qui arrive toujours à délivrer la majorité de sa capacité. Cependant, le nombre de cycles que l'électrode peut effectuer à une capacité fixée est alors réduit. Ainsi, environ 250 cycles à 900 mAh.g^{-1} sont obtenus pour un cyclage limité dès le premier cycle, comparés aux 780 cycles obtenus à C/5 (cf. Figure 109). Le même type d'écart est observé lorsque la limitation de la capacité est effectuée à partir du deuxième cycle. En travaillant à plus fort régime, la polarisation est en effet plus élevée donc la borne limite de 20 mV est atteinte plus rapidement. Tous les résultats qui suivent sont donc potentiellement améliorables en travaillant à des courants légèrement plus faibles mais ont été ici obtenus en un temps réduit.

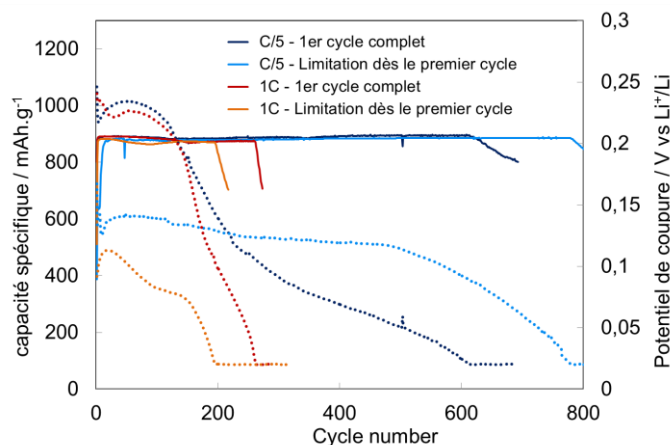


Figure 109 : Cyclage des nanofils de silicium à C/5 et 1C face à Li métal, dans EC-DMC-DEC + LiPF_6 1M. Limitation de la lithiation à 900 mAh.g^{-1} et délithiation jusqu'à 2 V. Evolution de la capacité spécifique et du potentiel de coupure en fonction du nombre de cycles.

IV.3 Influence du cut-off de délithiation

Le cyclage avec limitation de la délithiation a montré qu'une bonne stabilité de la capacité était obtenue en évitant de remonter à des potentiels trop élevés. Un potentiel limite de 0,8 V a dans un premier temps été testé pour un cyclage limité en capacité (900 mAh.g^{-1}) avec l'électrolyte EC-DMC + LiPF_6 1M, ce qui a permis une amélioration significative de la stabilité. Des additifs ont ensuite été ajoutés dans l'électrolyte, pour des cyclages limités en capacité, puis pour des cyclages complets.

IV.3.1 Cyclages sans additif

Les nanofils de silicium ont été cyclés à 1C dans l'électrolyte préparé au LPICM : LP30 (EC-DMC + LiPF_6 1M) (cf. II.2.2). La lithiation est limitée à 900 mAh.g^{-1} dès le premier cycle avec un potentiel de fin de délithiation de 2 V et de 0,8 V. L'évolution de la capacité délithiée et du rendement coulombique sont présentés sur la Figure 110 ci-dessous. Nous observons que pour un potentiel de coupure de 2V en oxydation, la capacité de 900 mAh.g^{-1} peut être maintenue pendant 200 cycles avant de commencer à diminuer. Le rendement coulombique quant à lui n'évolue pas de manière monotone au cours du cyclage mais sa valeur oscille entre 96 % et 99 %, le minimum de 96 % étant atteint vers le cycle 90. Lorsque le potentiel de fin de délithiation est abaissé à 0,8 V, ces oscillations du rendement coulombique sont lissées et les valeurs sont globalement plus élevées, avec un minimum de 97 %, atteint vers le cycle 100. L'amélioration du rendement coulombique peut être associée à une stabilisation de l'interface entre l'électrode et l'électrolyte ou à une diminution des pertes de matériau lithié. Les analyses des électrodes par tomographie électronique, présentées dans le Chapitre 3, ont montré que l'abaissement du potentiel de fin de délithiation était à l'origine d'une modification du recouvrement de la SEI sur le nanofil et donc d'une modification de la surface électroactive. Une stabilisation de l'interface électrode/électrolyte paraît alors plus probable pour expliquer le rendement plus élevé dans le cas où le potentiel est abaissé à 0,8 V. Cette stabilité accrue permet d'augmenter la durée de vie de l'électrode jusqu'à plus de 370 cycles à 900 mAh.g^{-1} .

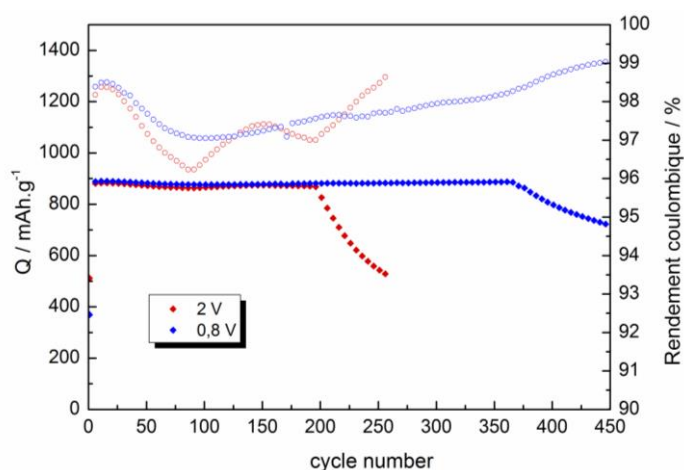


Figure 110 : Influence du potentiel de fin de délithiation sur le cyclage des nanofils de silicium à 1C face à Li métal dans EC-DMC + LiPF_6 1M en limitant la lithiation à 900 mAh.g^{-1} . Evolution de la capacité délithiée et du rendement coulombique en fonction du nombre de cycles.

Même si une nette amélioration de la stabilité du cyclage est obtenue en évitant les hauts potentiels, cette durée de vie reste insuffisante pour envisager l'utilisation commerciale de ces électrodes en batterie lithium-ion. De plus, le rendement coulombique reste inférieur à 99 % pendant la totalité du cyclage à 900 mAh.g^{-1} . Une des origines connues de l'irréversibilité des électrodes négatives est la formation de SEI. Comme évoqué dans le premier chapitre, l'utilisation d'additifs dans l'électrolyte a largement été étudiée dans la littérature et a prouvé son efficacité pour stabiliser l'interface électrode négative / électrolyte. Le rôle des additifs est de former des produits de dégradation différents à la surface de l'électrode pour créer une SEI plus stable. Différents additifs ont donc été utilisés par la suite pour améliorer encore davantage la stabilité du cyclage.

IV.3.2 Cyclages avec additifs

IV.3.2.1 Influence des additifs

Les additifs utilisés ici sont le fluoroéthylène carbonate (FEC) et le vinylène carbonate (VC). Les formules chimiques de ces deux composés sont présentées sur la Figure 111 ci-dessous. Il s'agit de deux additifs déjà largement étudiés sur les électrodes de graphite et pour lesquels les mécanismes de dégradation sont partiellement connus. La première étape de dégradation du FEC est la perte d'un composé HF qui mène à la formation de VC¹³. Des mécanismes de dégradation très similaires peuvent donc être considérés pour ces deux composés. Dans un premier temps, la réduction du VC provoque une ouverture du cycle et la formation de complexes de lithium dicarbonates $-(\text{CHOCO}_2\text{Li})_2$ et de lithium divinylène dicarbonate $(\text{CH}=\text{CHOCO}_2\text{Li})_2$. Ces derniers contiennent une double liaison qui permet ensuite la polymérisation de polyvinylène dicarbonate^{14,15} et la formation d'une SEI plus stable et plus flexible.

Des études traitant de leur utilisation sur le silicium ont également montré qu'ils avaient un rôle similaire pour ce type d'électrodes et qu'ils pouvaient aider à la stabilisation de leur SEI^{13,16,17,18}.

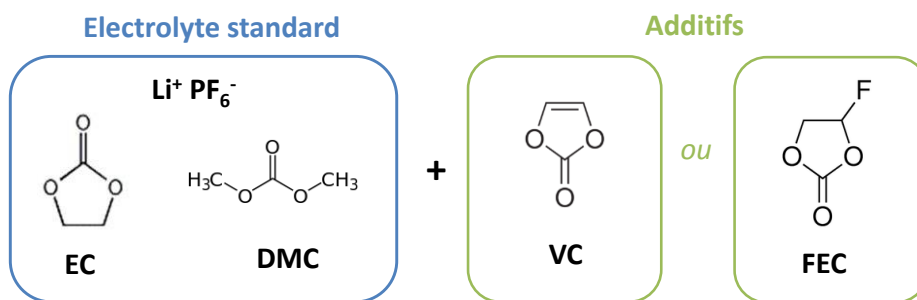


Figure 111 : Electrolyte standard et additifs utilisés

L'efficacité de ces composés est due au fait qu'ils ont un potentiel de réduction supérieur à celui des solvants de l'électrolyte et sont donc réduits sur l'électrode négative en priorité au cours de la première lithiation. Ceci est confirmé en effectuant un premier cycle galvanostatique d'électrodes de nanofils de silicium face à Li dans différents électrolytes constitués de la même base EC-DMC- LiPF_6 , mais préparés avec ou sans additif. Comme on peut le voir sur la Figure 112 la réduction démarre vers 1,6 V pour les deux cyclages effectués en présence de VC et FEC, et vers 1,2V pour l'électrolyte sans additif, ce qui prouve que la réduction des additifs a lieu avant celle des autres constituants de l'électrolyte.

¹³ Etacheri, V., Haik, O., Go, Y., Roberts, G. A., Stefan, I. C., Fasching, R. & Aurbach, D. Effect of Fluoroethylene Carbonate (FEC) on the Performance and Surface Chemistry of Si-Nanowire Li-Ion Battery Anodes. *Langmuir* **28**, 965–976 (2012).

¹⁴ Agubra, G. A., Fergus, J. W., The formation and the stability of the solid electrolyte interface on the graphite anode. *J. Power Sources* **268** 153-162 (2014).

¹⁵ Aurbach, D., Gamolsky, K., Markovsky, B., Gofer, Y., Schmidt, M. & Heider, U. On the use of vinylene carbonate (VC) as an additive to electrolyte solutions for Li-ion batteries. *Electrochim. Acta* **47**, 1423–1439 (2002).

¹⁶ Choi, N.-S., Yew, K. H., Lee, K. Y., Sung, M., Kim, H. & Kim, S.-S. Effect of fluoroethylene carbonate additive on interfacial properties of silicon thin-film electrode. *J. Power Sources* **161**, 1254–1259 (2006).

¹⁷ Cho, J.-H. & Picraux, S. T. Silicon nanowire degradation and stabilization during lithium cycling by SEI layer formation. *Nano Lett.* **14**, 3088–95 (2014).

¹⁸ Xiao, Y., Hao, D., Chen, H., Gong, Z. & Yang, Y. Economical synthesis and promotion of the electrochemical performance of silicon nanowires as anode material in Li-ion batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **5**, 1681–7 (2013).

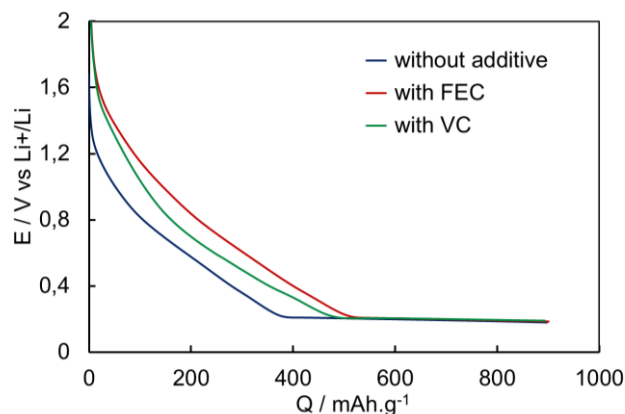


Figure 112 : Début de la réduction lors du cyclage galvanostatique à C/20 d'une électrode de nanofils de silicium face à Li avec différents électrolytes : EC-DMC + LiPF_6 1M, sans additif (en bleu), avec +5 wt% FEC (en rouge) et avec +2 wt% VC (en vert).

Différentes proportions de FEC (+ 2%, 5% et 10%) et VC (+ 1% et 2%) ont été testées sur des cyclages limités à 900 mAh.g^{-1} en lithiation, avec un potentiel de coupure de 2 V en délithiation. Concernant le FEC, la meilleure stabilité est obtenue pour un ajout correspondant à 5 % de la masse de l'électrolyte. Concernant le VC, un ajout de 1 % ou 2 % de la masse de l'électrolyte mène à la même durée de vie mais le rendement coulombique est meilleur tout au long du cyclage pour l'ajout de 2 %, ce qui minimise la capacité irréversible cumulée. Pour la suite, les électrolytes avec additif ont donc été préparés avec un ajout de +5% en masse pour FEC, et un ajout de +2% en masse pour VC.

La Figure 113 présente le cyclage de nanofils de silicium en présence ou non de ces additifs, pour une délithiation jusqu'à 2V d'une part, et pour une délithiation jusqu'à 0,8 V d'autre part. Les graphes a) et b) représentent l'évolution de la capacité et du rendement coulombique tandis que les graphes c) et d) montrent l'évolution du potentiel de fin de lithiation en fonction du nombre de cycles. Nous pouvons voir que dans les deux cas, la présence d'additifs entraîne une nette amélioration de la durée de vie du cyclage et du rendement coulombique. Quand le potentiel de fin de délithiation est fixé à 2V, la meilleure stabilité de la capacité est obtenue en présence du FEC, avec 660 cycles à 900 mAh.g^{-1} . Pour ce même cyclage, un rendement supérieur à 98 % est obtenu dès le cycle 4, et il devient supérieur à 99 % après 270 cycles, ce qui constitue une nette amélioration par rapport au cyclage sans additif. En présence de l'additif VC, le rendement coulombique dépasse même les 99 % dès le cycle 120 mais la durée de vie à 900 mAh.g^{-1} est limitée à 480 cycles. Il faut noter que dans ce cas, il est nécessaire de descendre à plus bas potentiel dès le début du cyclage pour atteindre les 900 mAh.g^{-1} . Ceci pourrait être dû à la formation d'une SEI plus résistive avec VC, ce qui expliquerait que le potentiel limite de 20 mV soit atteint plus rapidement et que la capacité commence à diminuer.

Pour un potentiel de fin de délithiation de 0,8 V, c'est au contraire le cyclage en présence de l'additif VC qui présente une meilleure durée de vie, avec plus de 2000 cycles à 900 mAh.g^{-1} . Pour ce cyclage, un rendement supérieur à 99 % est obtenu dès le cycle 5, et il devient supérieur à 99,5 % dès le cycle 200. Des performances intermédiaires sont obtenues en présence de l'additif FEC, avec une durée de vie de 1460 cycles à 900 mAh.g^{-1} .

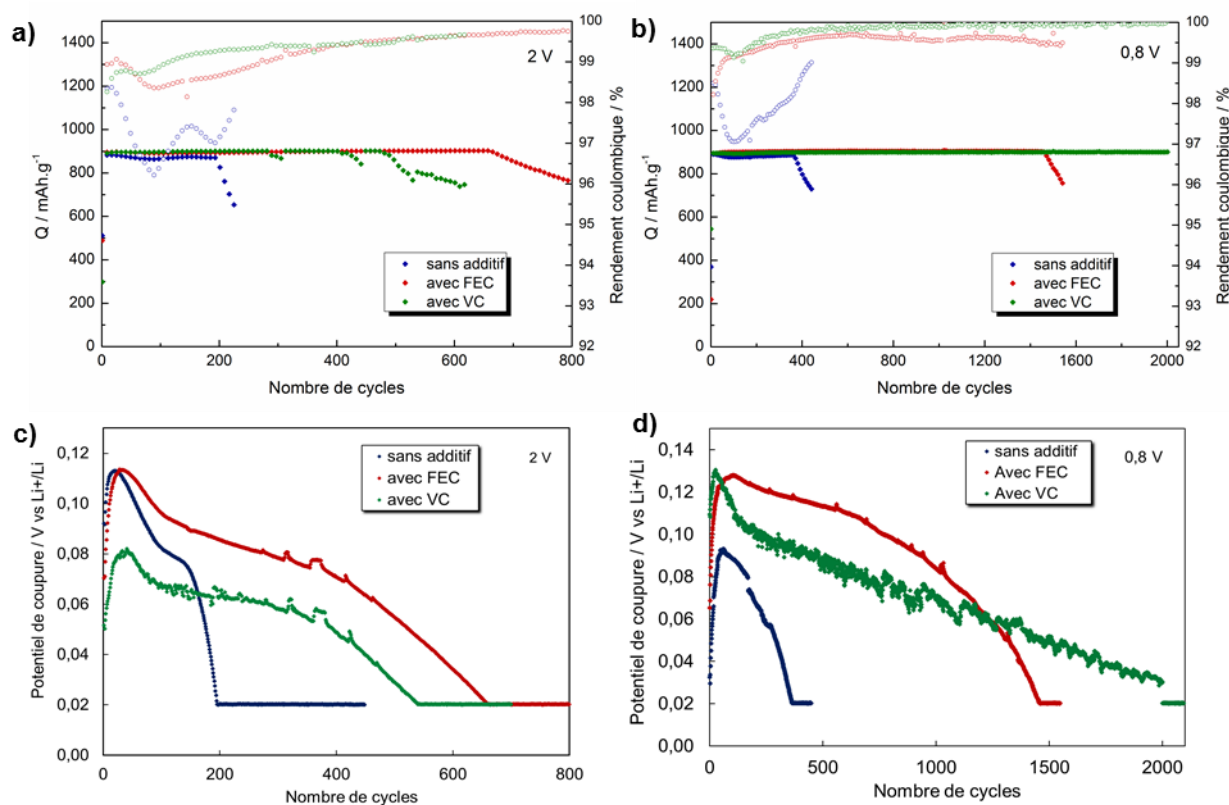


Figure 113 : Influence des additifs sur le cyclage des nanofils de silicium à 1C face à Li métal en limitant la lithiation à 900 mAh.g⁻¹. L'électrolyte de base est le EC-DMC + LiPF₆ 1M. (a,b) Evolution de la capacité (symbole plein) et du rendement coulombique (symbole vide) en fonction du nombre de cycles pour un cyclage avec une fin de délithiation à 2V (a) et à 0,8V (b). (c,d) Evolution du potentiel de fin de lithiation en fonction du nombre de cycles lorsque le potentiel de fin de délithiation est à 2V (c) et à 0,8 V (d).

IV.3.2.2 Influence du potentiel de fin de délithiation pour un cyclage limité en lithiation à 900 mAh.g⁻¹

Etant donnée l'influence considérable du potentiel de fin de délithiation sur la stabilité du cyclage, différents potentiels de coupure ont été utilisés par la suite, pour un cyclage en présence de FEC, et l'influence de ce cut-off sur le comportement électrochimique des électrodes a été étudié.

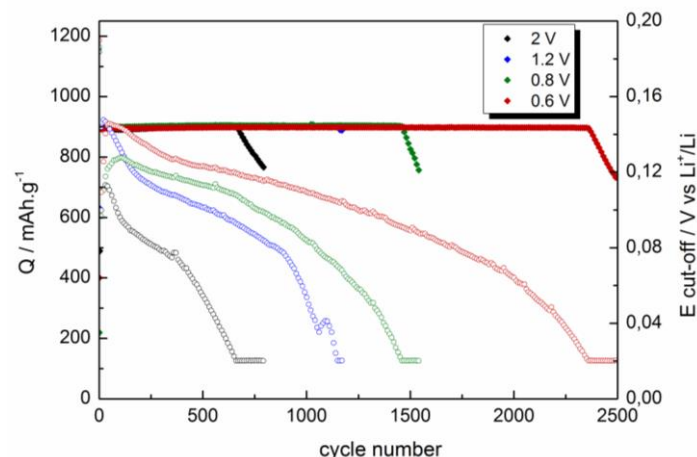


Figure 114 : Influence du potentiel de fin de délithiation sur le cyclage des nanofils de silicium à 1C face à Li métal dans EC-DMC + LiPF₆ 1M + FEC 5 wt % en limitant la lithiation à 900 mAh.g⁻¹. Evolution de la capacité délithiée et du potentiel de fin de lithiation en fonction du nombre de cycles.

L'évolution de la capacité délithiée et du potentiel de fin de lithiation pour ces différents cyclages est présentée sur la Figure 114. Il apparaît une forte corrélation entre la durée de vie de l'électrode et le potentiel de fin de délithiation : plus le cyclage est maintenu à faible potentiel, plus la durée de vie augmente. Ainsi, 660, 1150, 1450 et 2360 cycles à 900 mAh.g⁻¹ sont respectivement obtenus pour une oxydation jusqu'à 2 V, 1,2 V, 0,8 V et 0,6 V. Nous remarquons qu'une diminution plus lente du potentiel de fin de lithiation est en effet obtenue pour les potentiels les plus bas, ce qui fait que la capacité peut être maintenue plus longtemps à la valeur imposée de 900 mAh.g⁻¹. L'allure des courbes de capacité incrémentale est présentée dans la Figure 115. De manière analogue à ce qui a été vu dans la partie IV.2.2, leur évolution au cours du cyclage fournit des informations sur les mécanismes de vieillissement de l'électrode.

L'évolution du cyclage avec un cut-off de délithiation de 2 V est similaire à ce qui a été observé dans la partie IV.2.2 à C/5 sans additif, c'est-à-dire un début de cyclage avec des signaux quasiment superposables, constitués d'un pic de délithiation majoritaire à 0,5 V et d'un deuxième pic de faible intensité. Puis, à partir du cycle 400 environ, l'intensité de ce second pic commence à augmenter tandis que son maximum se décale vers les bas potentiels. Cela signifie qu'à ce stade du cyclage, il est nécessaire de former des alliages de plus en plus riches en lithium pour atteindre la capacité de 900 mAh.g⁻¹ et donc que seule une partie du silicium est toujours connectée électriquement. Il y a donc eu une perte progressive de matériau actif tout au long du cyclage. Jusqu'au cycle 400, ces pertes peuvent être compensées en faisant intervenir le silicium cristallin n'ayant pas encore participé au cyclage, ce qui explique la stabilité des courbes électrochimiques, mais lorsque la réserve de silicium est consommée, atteindre la consigne de capacité de 900 mAh.g⁻¹ nécessite la formation d'alliages de plus en plus lithiés.

Dans tous les autres cas, au contraire, le second pic de délithiation n'est présent que sur les premiers cycles mais disparaît après quelques cycles et ne réapparaît pas jusqu'à la fin du cyclage. L'absence de ce deuxième pic tout au long du cyclage signifie que les alliages plus riches en lithium n'ont pas besoin d'être formés pour atteindre la consigne de 900 mAh.g⁻¹. Cela prouve qu'il reste suffisamment de silicium connecté au collecteur de courant, et donc que les pertes de matériaux ont été largement diminuées. Au cours des premières centaines de cycles, le maximum du pic principal reste constant, à 0,5 V. En revanche, au-delà d'un millier de cycles, un phénomène de polarisation est observé et entraîne le décalage des pics de lithiation et délithiation. C'est cette augmentation de la polarisation qui entraîne progressivement un abaissement du potentiel de coupure jusqu'à la limite de

20 mV. Etant donné que cet effet de polarisation n'apparaît qu'au-delà du millier de cycle, cela explique qu'il ne soit pas observé pour le premier cyclage jusqu'à 2 V dont la durée de vie est de 700 cycles. Lorsque la perte de matière est limitée, le vieillissement est retardé et de nouveaux phénomènes apparaissant à des échelles de temps plus longues, tels que la polarisation, peuvent entrer en jeu.

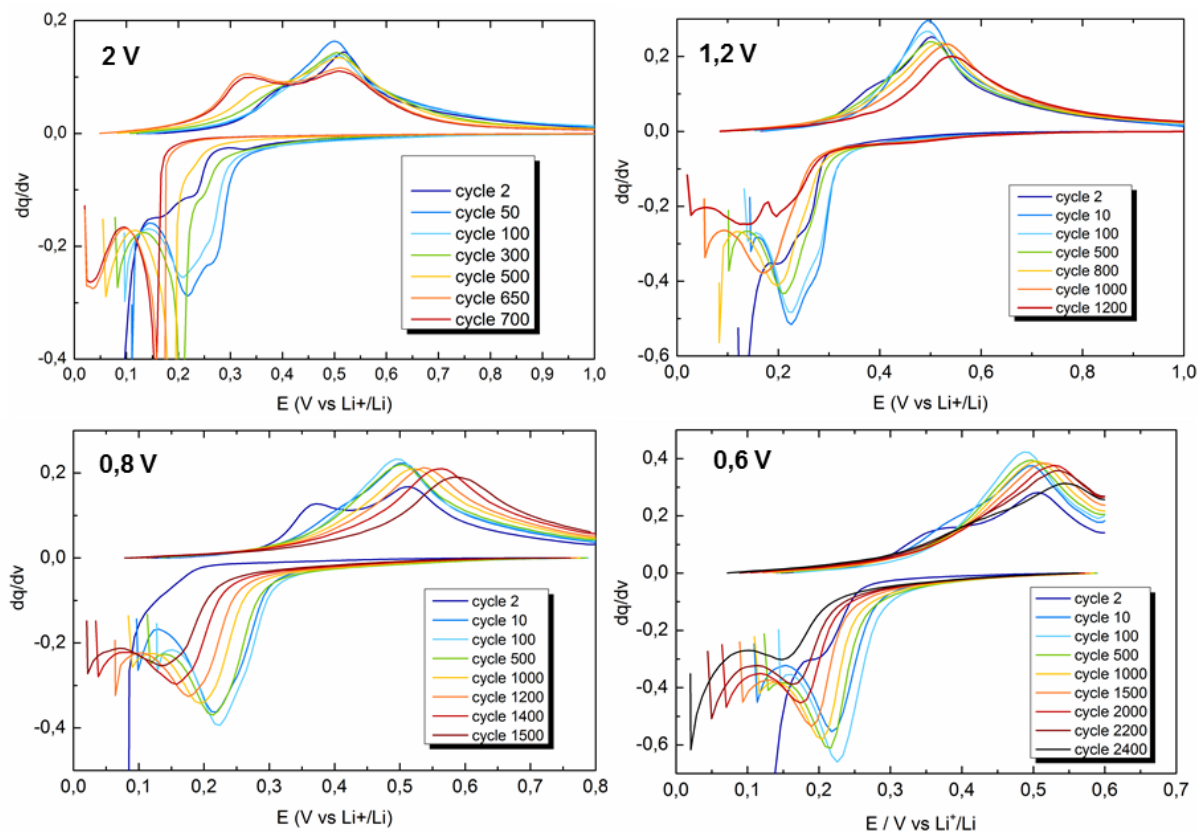


Figure 115 : Influence du potentiel de fin de délithation sur le cyclage des nanofils de silicium à 1C face à Li métal dans EC-DMC + LiPF₆ 1M + FEC 5 wt% en limitant la lithiation à 900 mAh.g⁻¹.

Evolution des courbes de capacité incrémentale au cours du cyclage.

Ainsi, deux types de vieillissements ont pu être mis en évidence à l'aide des courbes électrochimiques : lorsque l'électrode remonte à des hauts potentiels, au-delà de 1,2 V, une perte progressive de matériau actif se produit, ce qui nécessite de lithier plus fortement le matériau restant. Lorsque le maximum de lithiation du matériau est atteint, la capacité commence alors à diminuer. Au contraire, en maintenant le potentiel de l'électrode en dessous de 1,2 V, les pertes de matériaux actifs sont largement limitées, ce qui permet de retarder le vieillissement, jusqu'à ce qu'un phénomène de polarisation entre en jeu.

Pour tous ces cyclages, la capacité a été limitée à 900 mAh.g⁻¹ qui est une valeur choisie arbitrairement pour permettre une amélioration de la capacité par rapport à l'électrode de référence en graphite, tout en limitant les contraintes sur le matériau. Différentes valeurs de capacité ont également été testées, pour un cyclage jusqu'à 0,8 V en présence de FEC. L'évolution des capacités et des potentiels de fin de lithiation correspondantes sont présentés sur la Figure 116. Pour la limitation à 900 mAh.g⁻¹, ces conditions avaient mené à une durée de vie de 1450 cycles à 900 mAh.g⁻¹. Il apparaît que la durée de vie des électrodes est fortement liée à la valeur de la capacité imposée pour le cyclage. Ainsi, l'électrode n'arrive à maintenir une capacité de 1500 mAh.g⁻¹ que pendant 300 cycles. Si au contraire la capacité est limitée à 500 mAh.g⁻¹, l'électrode peut maintenir cette capacité pendant plus de 4000 cycles.

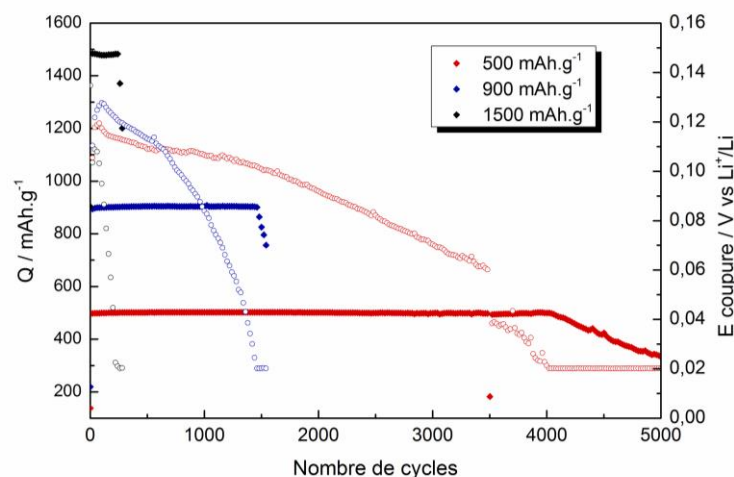


Figure 116 : Influence de la capacité fixée en lithiation sur le cyclage de nanofils de silicium à 1C face à Li métal dans EC-DMC + LiPF₆ 1M + FEC 5 wt%. Evolution de la capacité délithiée et du potentiel de fin de lithiation en fonction du nombre de cycles.

Le rendement coulombique du premier cycle est de 27% lorsque la capacité est fixée à 500 mAh.g⁻¹. Cette large irréversibilité (la capacité irréversible est de 365 mAh.g⁻¹) est due au fait qu'à ce stade de la réduction, le potentiel n'a pas eu le temps de beaucoup diminuer. Ce sont surtout les réactions irréversibles de dégradation de l'électrolyte qui se sont produites tandis que la réaction réversible de lithiation du silicium a été simplement amorcée. Lorsque la capacité est fixée à 1500 mAh.g⁻¹, un rendement bien plus élevé de 60 % est relevé au premier cycle, avec une capacité irréversible de 590 mAh.g⁻¹. A ce stade de la réduction, l'électrolyte a également été réduit de façon irréversible mais le plateau de lithiation du silicium est bien plus avancé donc la part de capacité réversible est plus importante. Si le rendement coulombique est meilleur pour la capacité fixée de 1500 mAh.g⁻¹, on note que la valeur de la capacité irréversible correspondante est malgré tout plus importante. Comme cela a déjà été évoqué dans le Chapitre 3 pour un électrolyte standard LP30, au premier cycle, la SEI continue de se former en même temps que la lithiation du silicium. C'est probablement le même phénomène qui est observé ici en présence de l'électrolyte contenant l'additif FEC et qui entraîne donc une augmentation de la capacité irréversible avec la capacité fixée.

Les capacités irréversibles cumulées sont représentées sur la Figure 117. Nous pouvons constater que l'augmentation de la capacité irréversible est d'autant plus rapide que la capacité fixée est élevée. Tout au long du cyclage, la capacité irréversible à chaque cycle demeure donc plus élevée lorsque le taux de lithiation du silicium est important.

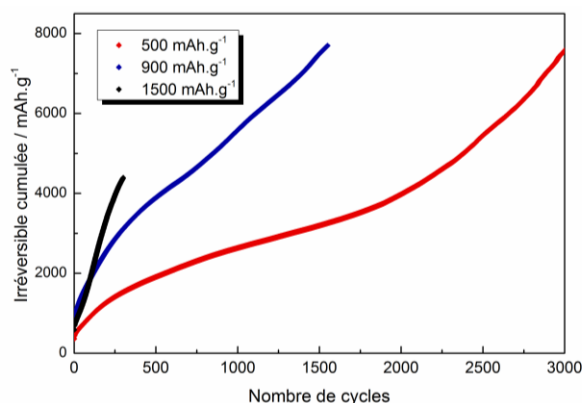


Figure 117 : Influence de la capacité fixée en lithiation sur le cyclage de nanofils de silicium à 1C face à Li métal dans EC-DMC + LiPF₆ 1M + FEC 5 wt%. Evolution de la capacité irréversible cumulée en fonction du nombre de cycles. Pour le cyclage limité à 500 mAh.g⁻¹, la capacité irréversible cumulée continue d'augmenter pour atteindre plus de 13000 mAh.g⁻¹ au cycle 4000.

L'évolution des courbes de capacité incrémentale est également étudiée pour ces deux nouvelles valeurs de capacité fixée. Ces dernières sont présentées dans la Figure 118. Le même type d'évolution est observé par rapport au cas d'une capacité fixée de 900 mAh.g⁻¹ (visible sur la Figure 115). C'est-à-dire une première phase où l'allure des cycles évolue peu, jusqu'à environ 100 cycles à 1500 mAh.g⁻¹ et 1500 cycles à 500 mAh.g⁻¹. La contribution du deuxième pic est d'autant plus importante que la capacité fixée est élevée mais elle n'augmente pas au cours du cyclage. C'est une augmentation de la polarisation qui est progressivement observée dans une deuxième phase du cyclage et qui est à l'origine de la diminution du potentiel de coupure. L'origine de la moins bonne stabilité obtenue pour une capacité plus élevée est probablement due au fait que les variations volumiques subies par le silicium sont plus importantes. En effet, la présence plus marquée du deuxième pic de délithiation lorsque la capacité augmente est le signe que le taux moyen de lithium de l'alliage est plus élevé. Une capacité de 500 mAh.g⁻¹ correspond par exemple à un taux moyen de lithium dans l'électrode de $x \approx 0,5$, ce qui en extrapolant la courbe de la Figure 15 (chapitre 1) correspond à une augmentation de volume d'environ 40 %. Pour une capacité de 1500 mAh.g⁻¹ le taux moyen est $x \approx 1,6$ qui correspond à une augmentation de volume de l'ordre de 120 %. Cela crée davantage de contraintes sur le matériau actif, mais aussi sur la SEI. Ces plus fortes contraintes se traduisent aussi par une moins bonne réversibilité du cyclage et par une augmentation plus rapide de la capacité irréversible cumulée lorsque la capacité fixée est plus élevée.

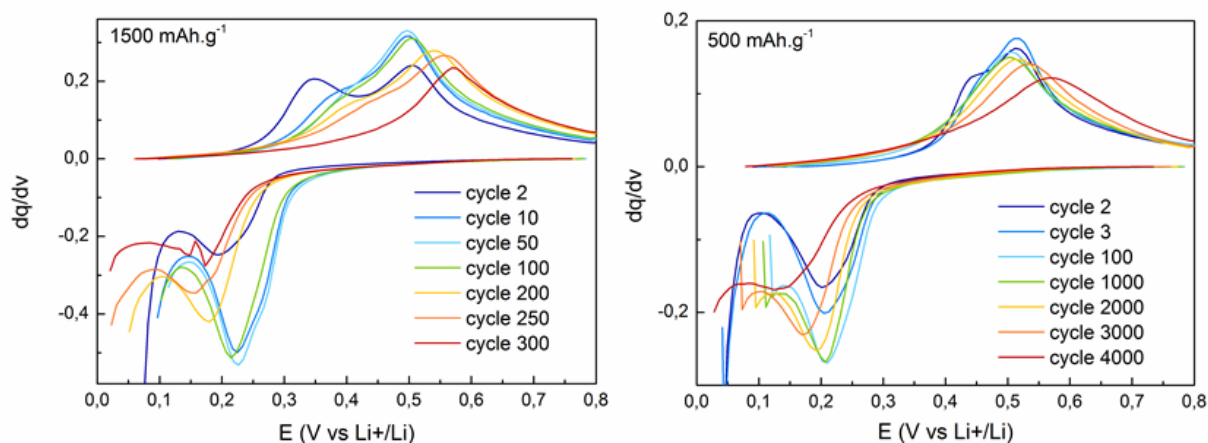


Figure 118 : Influence de la capacité fixée en lithiation sur le cyclage de nanofils de silicium à 1C face à Li métal dans EC-DMC + LiPF₆ 1M + FEC 5 wt%. Evolution des courbes de capacité incrémentale.

L'influence de la limitation de la capacité sur la durée de vie du cyclage est particulièrement marquée. Elle a de plus permis d'aider à mieux comprendre les phénomènes de vieillissement des électrodes. Il est possible d'obtenir une limitation de la capacité de l'anode dans une cellule lithium-ion complète en utilisant un excès de capacité disponible dans l'anode par rapport à celle de la cathode. Ainsi lors de la charge la tension de la cellule va diverger en tension lorsque la positive sera totalement délithiée tandis que la divergence de potentiel en décharge se produira lorsque le silicium est totalement délithié. Ceci sera abordé plus en détail dans le dernier Chapitre de cette thèse (partie V.3). Dans la partie suivante, les électrodes ont malgré tout été cyclées non plus en limitant la capacité de l'électrode mais en imposant des bornes fixes de potentiel pour la réduction et l'oxydation.

IV.3.2.3 Cyclage complet

Les nanofils de silicium ont été cyclés avec différents électrolytes, sans limitations de capacité, entre deux bornes de potentiels fixes : 20 mV et 0,8 V. Les évolutions de la capacité et du rendement coulombique sont présentées sur la Figure 119. A un fort régime de 1C, la capacité récupérée en début de cyclage est respectivement de 2220, 2100 et 2000 mAh.g⁻¹ en présence des additifs FEC, VC et VEC, ce qui est inférieur à la capacité théorique du silicium. Cependant, pour le premier cycle effectué à un régime lent de C/20, les capacités récupérées sont comprises entre 3200 et 3400 mAh.g⁻¹. Cela signifie que la capacité plus faible est vraisemblablement due à une polarisation de l'électrode à fort régime. L'évolution du cyclage est ensuite un peu différente pour les trois électrolytes.

Avec l'additif FEC, la capacité commence par augmenter pendant les 70 premiers cycles, jusqu'à une capacité de 2700 mAh.g⁻¹, avant de commencer à diminuer progressivement jusqu'à une valeur de 1160 mAh.g⁻¹ au cycle 1000. Avec l'additif VC, de légères oscillations de la capacité sont observées pendant la première centaine de cycles, entre 1800 et 2100 mAh.g⁻¹, ce qui confirme un effet polarisant plus marqué avec le VC, puis la capacité diminue progressivement jusqu'à atteindre une valeur de 1230 mAh.g⁻¹ au cycle 1000. Enfin, avec l'additif VEC, la capacité chute rapidement pendant les 100 premiers cycles, jusqu'à une valeur d'environ 1200 mAh.g⁻¹, puis se stabilise avec une légère diminution jusqu'à 700 mAh.g⁻¹ au cycle 1000.

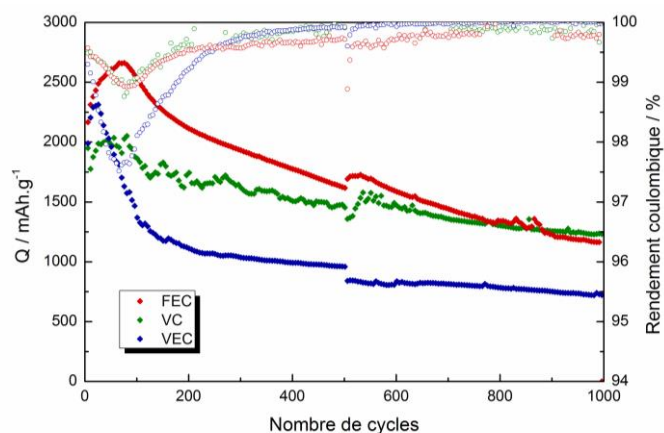


Figure 119 : Cyclage de nanofils de silicium à 1C face à Li métal entre 20 mV et 0,8 V. Evolution de la capacité délithiée (symboles pleins) et du rendement coulombique (symboles vides) pour des électrolytes contenant FEC, VC et VEC.

L'augmentation de la capacité en début de cyclage est probablement due à une étape de mise en forme de l'électrode. En effet, on peut supposer qu'au fur et à mesure des insertions successives, la matrice de silicium amorphe devient plus facile à pénétrer pour les ions Li^+ et la capacité récupérée à chaque cycle augmente. La rupture dans l'allure de la courbe de capacité observée au cycle 500 est due à une interruption du cyclage pendant plusieurs jours. Une légère chute de la capacité peut alors être observée lors de la reprise du cyclage, dont l'origine n'est pas clairement déterminée.

IV.4 Analyses après cyclage

L'analyse des courbes électrochimiques fournit déjà des informations intéressantes concernant le vieillissement des électrodes. Des analyses ex-situ ont également été effectuées après cyclage afin de vérifier et d'appuyer les hypothèses précédemment émises et d'améliorer la compréhension du vieillissement des électrodes de nanofils de silicium.

IV.4.1 Echantillons étudiés

Pour ces analyses, trois types de cyclages ont été envisagés, avec différentes conditions de cyclage afin de mieux comprendre l'influence d'un additif d'une part, et de l'abaissement du potentiel de fin de délithiation d'autre part. Ces différentes conditions sont résumées dans le Tableau 7 ci-dessous.

	Lithiation	Délithiation	Electrolyte
Cyclage 1	Limitée à 900 mAh/g	Cut-off 2V	LP30
Cyclage 2	Limitée à 900 mAh/g	Cut-off 2V	LP30 + FEC 5%
Cyclage 3	Limitée à 900 mAh/g	Cut-off 0,8V	LP30 + FEC 5%

Tableau 7 : Description des différents types de cyclages effectués

Pour ces trois conditions de cyclage, l'évolution du potentiel de fin de lithiation suit la même tendance, comme présenté dans la Figure 120, c'est-à-dire qu'il atteint sa valeur maximale après quelques cycles ou quelques dizaines de cycles, il passe par une phase relativement stable en milieu de cyclage, puis diminue progressivement jusqu'à 20 mV. Une fois cette valeur limite atteinte, la capacité commence à diminuer. Ce moment est défini ici comme la fin du cyclage.

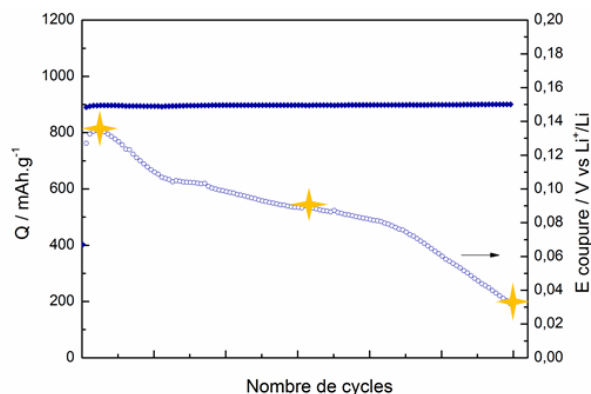


Figure 120 : Evolution générale de la capacité et du potentiel de coupure pour un cyclage de SiNWs face à Li avec limitation de la lithiation à 900 mAh.g⁻¹. Les étoiles matérialisent les points d'analyse effectués. Le nombre de cycles correspondant dépend du type de cyclage effectué.

Pour chacune des trois conditions de cyclage testées, plusieurs batteries ont été lancées en parallèle et interrompues à différentes étapes, toujours à l'état délithié : après 20 cycles, en milieu de cyclage, c'est-à-dire durant la phase où le potentiel de fin de lithiation est le plus stable; et en fin de cyclage, c'est-à-dire lorsque ce potentiel se rapproche de la limite de 20 mV (cf. Figure 120). Les durées de vie étant différentes selon les conditions de cyclage employées, le nombre de cycles effectués à la moitié du cyclage ou en fin de cyclage diffèrent pour les cyclages 1, 2 et 3. Cependant, il faut noter que pour des conditions données, plusieurs batteries lancées en parallèles ont mené à des durées de vie similaires, soit entre 150 et 200 cycles pour le cyclage 1, environ 600 cycles pour le cyclage 2, et environ 1500 cycles pour le cyclage 3.

Les électrodes ont été analysées par microscopie électronique à balayage et par RMN, des cellules distinctes étant préparées pour chaque type d'analyse. Les électrodes sont récupérées après cyclage en demi-cellule face à du Li métallique, puis elles sont rincées à la DMC afin d'enlever les résidus de sel de lithium, et séchées dans la boîte à gants pour laisser évaporer le solvant. Pour la RMN, le séchage est prolongé en Büchi et le matériau est récupéré en grattant l'électrode à l'aide d'un scalpel.

IV.4.2 MEB

Les analyses MEB sont effectuées après 20 cycles, en milieu de cyclage et en fin de cyclage, pour les 3 types de cyclages précédemment présentés (cf. Tableau 7).

IV.4.2.1 Après 20 cycles

Les images MEB de la surface de l'électrode après 20 cycles sont présentées sur la Figure 121. A ce stade, peu de différences sont observées entre les différentes méthodes de cyclage. Les nanofils sont encore clairement discernables. Certains d'entre eux présentent une surface plus rugueuse, ce qui était déjà le cas avant le cyclage à cause de la présence, après la croissance CVD, d'une couche de silicium amorphe à la base des nanofils, comme évoqué dans le chapitre 2. Cette rugosité semble cependant accentuée après cyclage, probablement à cause des augmentations et contractions successives du volume des nanofils et de la présence de SEI. Pour le cyclage 3 où le potentiel de fin d'oxydation est réduit à 0,8 V, la rugosité semble en partie comblée. Cette rugosité légèrement moins marquée lorsque le potentiel de fin de délithiation est abaissé avait effectivement été constatée lors des analyses par tomographie électronique dans le chapitre 2.

L'épaisseur des électrodes est également similaire pour les trois échantillons et est d'environ 6 μm . On peut noter que cette épaisseur est nettement plus faible que l'épaisseur mesurée immédiatement après la synthèse des nanofils de silicium qui était plutôt de l'ordre de 50 μm (cf. chapitre 2). Ceci est dû à l'écrasement de ce tapis de nanofils lors du montage de la pile bouton. Les images de la tranche de l'échantillon montrent que les nanofils les plus proches de la surface de l'électrode sont plus fins et moins abîmés que ceux situés à proximité du collecteur de courant, ce qui laisse supposer que la lithiation se fait en priorité à proximité du collecteur de courant avant de gagner l'extrémité des nanofils.

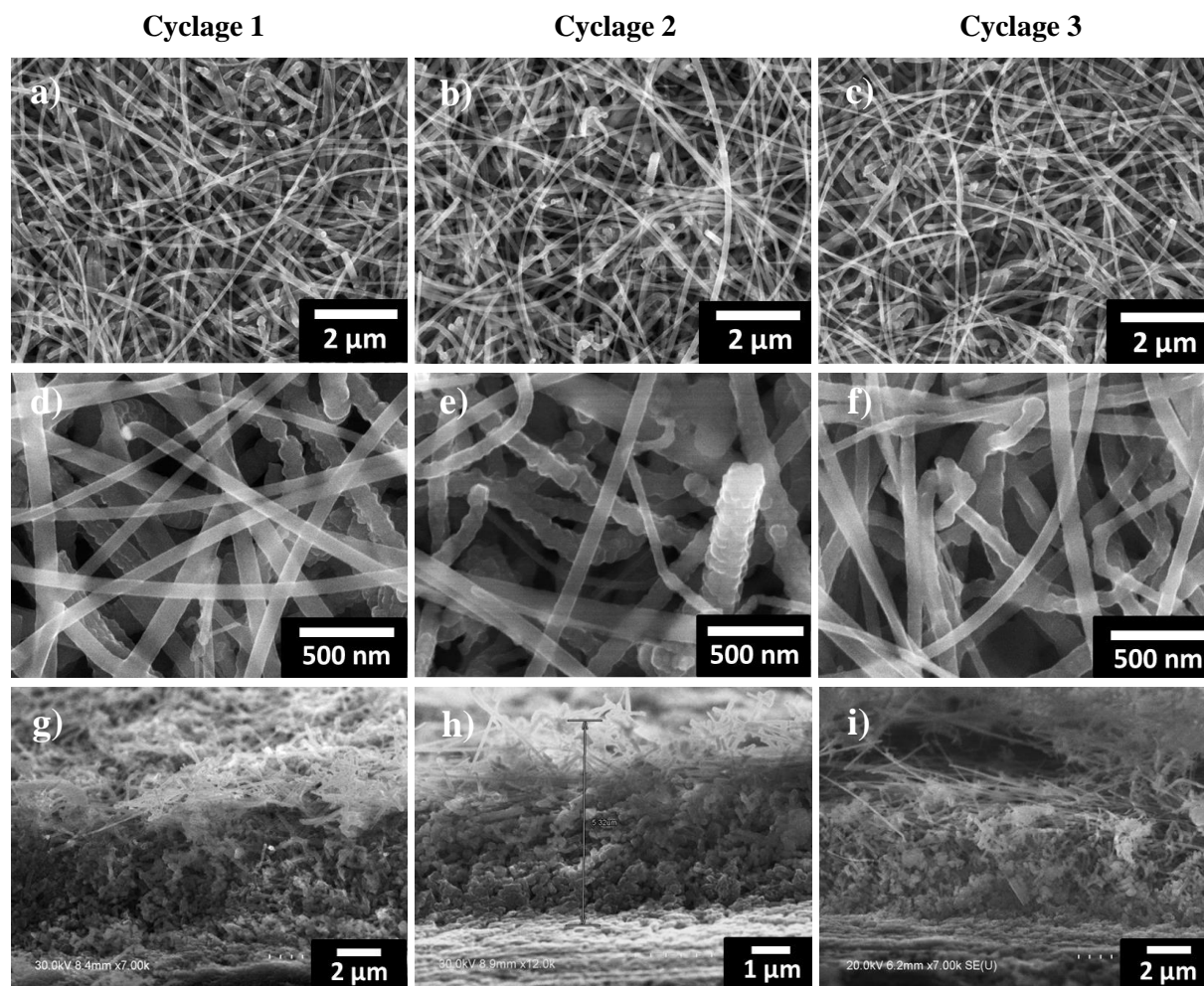


Figure 121 : Images MEB de la surface (a-f) et de la tranche (g-i) des électrodes de nanofils de silicium à l'état délithié, après 20 cycles selon le cyclage 1 (a,d,g), le cyclage 2 (b,e,h), et le cyclage 3 (c,f,i).

IV.4.2.2 En milieu de cyclage

L'interruption du cyclage est ensuite effectuée à la moitié du cyclage, soit 100 cycles pour le cyclage 1, 300 cycles pour le cyclage 2 et 700 cycles pour le cyclage 3. Après ce cyclage prolongé, une structure d'électrode beaucoup plus dense est observée sur les images MEB (*cf.* Figure 123). Les nanofils semblent en effet immergés dans une matrice de SEI et sont discernables essentiellement en surface. Une telle accumulation de SEI sur une électrode nanofils de silicium a déjà été observée par MEB dans la littérature, après une centaine de cycles et pour un électrolyte similaire mais contenant l'additif VC¹⁸.

Pour le cyclage 1, sans additif et avec un cut-off de fin de délithiation de 2 V, l'épaisseur de l'électrode est passée d'environ 6 μm après 20 cycles à environ 15 μm en milieu de cyclage, soit après une centaine de cycles. Nous attribuons cette augmentation d'épaisseur à une accumulation de SEI, jusqu'à formation d'une gangue épaisse recouvrant les nanofils. Le fait que ces derniers soient toujours visibles à la surface de l'électrode prouve que l'accumulation de SEI ne se fait pas par simple dépôt d'une couche plane de SEI à la surface de l'électrode. Il se produit plus vraisemblablement un gonflement de type « éponge », par englobement de chaque nanofil dans une enveloppe de SEI puis fusion de ces différentes enveloppes en une matrice dense. Ce mécanisme de vieillissement est schématisé sur la Figure 122 ci-dessous.

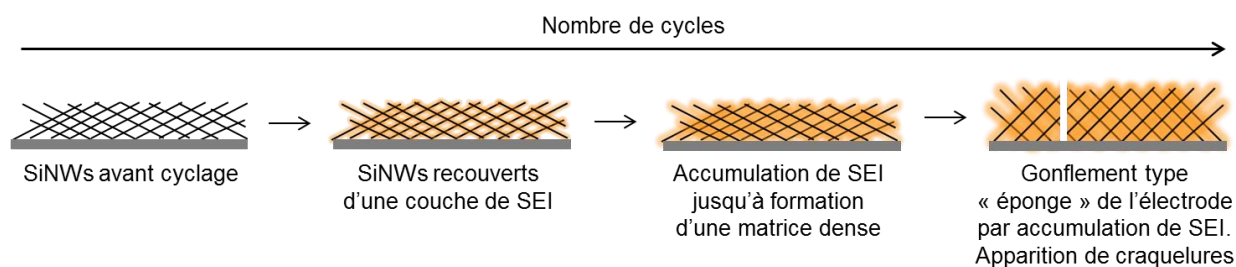


Figure 122 : Schéma illustrant le mécanisme de vieillissement des électrodes de nanofils de silicium au cours du cyclage.

Le même type de morphologie est observé pour le cyclage 2 en présence du FEC. Les images MEB de la surface de l'électrode ne permettent pas de différencier la nature des SEI formées avec et sans cet additif. En revanche, l'observation de la tranche de l'échantillon permet de mettre en évidence la différence significative d'épaisseur de l'électrode qui est de 11 μm en présence d'additif au lieu des 15 μm mesurés pour le cyclage 1 sans additif. Il faut noter que cette épaisseur plus faible est obtenue malgré un nombre de cycle effectué trois fois plus élevé, ce qui prouve que l'accumulation de SEI est moins marquée en présence de l'additif FEC. Le phénomène est accentué lorsque le potentiel de fin de délithiation est abaissé à 0,8 V (cyclage 3) puisque l'épaisseur de l'électrode est de seulement 8 μm après 700 cycles.

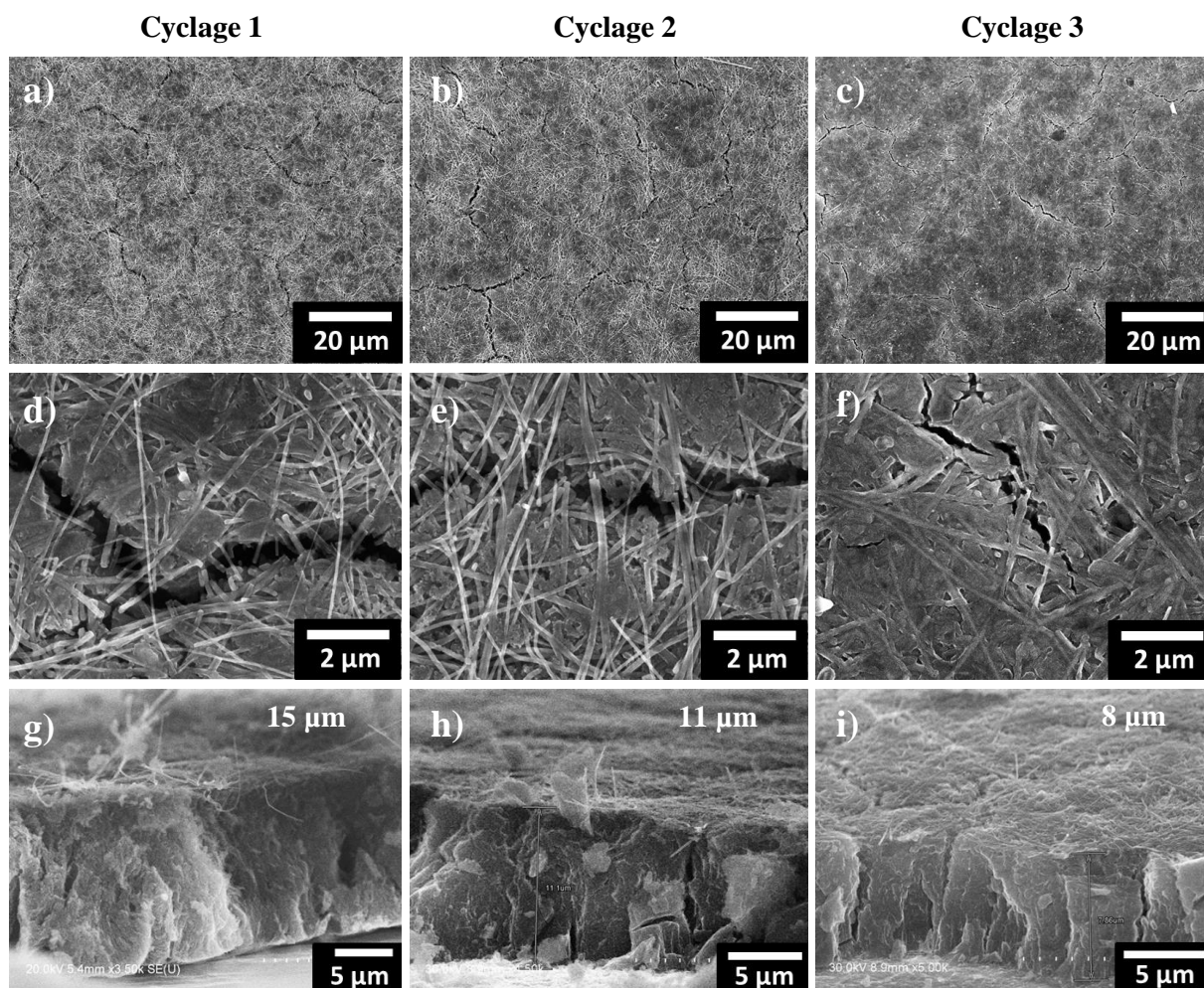


Figure 123 : Images MEB de la surface (a-f) et de la tranche (g-i) des électrodes de nanofils de silicium à l'état délithié, au milieu du cyclage 1 (a,d,g), du cyclage 2 (b,e,h), et du cyclage 3 (c,f,i).

On peut également voir sur ces images MEB que dans toutes les conditions de cyclage, la matrice de SEI présente des craquelures, principalement visibles à la surface mais qui se prolongent également dans l'épaisseur de l'électrode. La présence de ces craquelures peut être expliquée par les fortes contraintes mécaniques subies par l'électrode lors de la contraction du volume. Le résultat est que certains nanofils sont ainsi sectionnés, comme mis en évidence sur les agrandissements présentés sur la Figure 124. L'extrémité de ces nanofils n'est donc plus directement connectée au collecteur de courant, ce qui peut expliquer en partie les pertes de matériau actif mises en évidence par l'analyse des courbes électrochimiques.

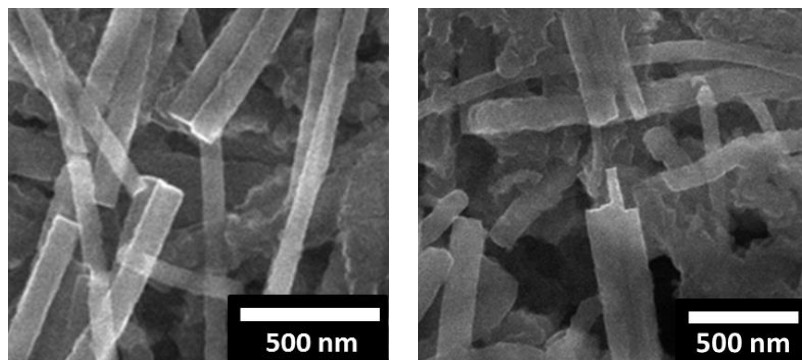


Figure 124 : Images MEB de la surface d'une électrode de nanofils de silicium après 300 cycles dans les conditions de cyclage n°2. Agrandissements de la Figure 123e).

IV.4.2.3 En fin de cyclage

Enfin, les analyses MEB sont effectuées à la fin du cyclage, qui est défini comme le moment où le potentiel de fin de lithiation se rapproche de la limite de 20 mV, soit juste avant que la capacité ne commence à diminuer. Les images sont présentées sur la Figure 125. Le nombre de cycles correspondant est de 200 cycles pour le cyclage 1 sans additif, avec un potentiel de fin de délithiation de 2V. Cette fin de cyclage intervient après 600 cycles lorsque l'additif FEC est ajouté (cyclage 2), et après 1400 cycles en présence du FEC et avec un potentiel de fin de délithiation abaissé à 0,8 V (cyclage 3). Dans tous les cas, la « gangue » de SEI, déjà observée en milieu de cyclage est toujours présente. L'épaisseur des électrodes a par ailleurs continué d'augmenter dans tous les cas puisqu'elle est de 18 μm pour le cyclage 1, 16 μm pour le cyclage 2, et 13 μm pour le cyclage 3. Les électrodes présentant les meilleures performances électrochimiques demeurent cependant les moins épaisses, malgré un nombre de cycles plus élevé.

Dans le cas du cyclage 1, les craquelures de la SEI se sont nettement amplifiées entre le milieu et la fin du cyclage et leur largeur atteint jusqu'à 2 μm . Elles sont un peu moins marquées dans le cas du cyclage 2 en présence de FEC, ce qui laisse supposer que la SEI formée supporte mieux les contraintes mécaniques dues aux variations de volume. Cependant leur largeur a tout de même augmenté entre le cycle 300 (cf. Figure 123b) et le cycle 600 (cf. Figure 125b). Pour ces deux cyclages, on peut remarquer que ces craquelures se prolongent dans l'épaisseur de l'électrode, jusqu'à atteindre pour certaines le collecteur de courant. En revanche, pour le cyclage 3, lorsque le potentiel de fin de délithiation est abaissé à 0,8 V, la morphologie de l'électrode n'évolue pas de façon significative entre le milieu et la fin du cyclage. En effet, les craquelures, déjà observées après 700 cycles (cf. Figure 123c) sont toujours présentes mais leur nombre et leur largeur sont restés du même ordre de grandeur et elles n'atteignent généralement pas le collecteur de courant.

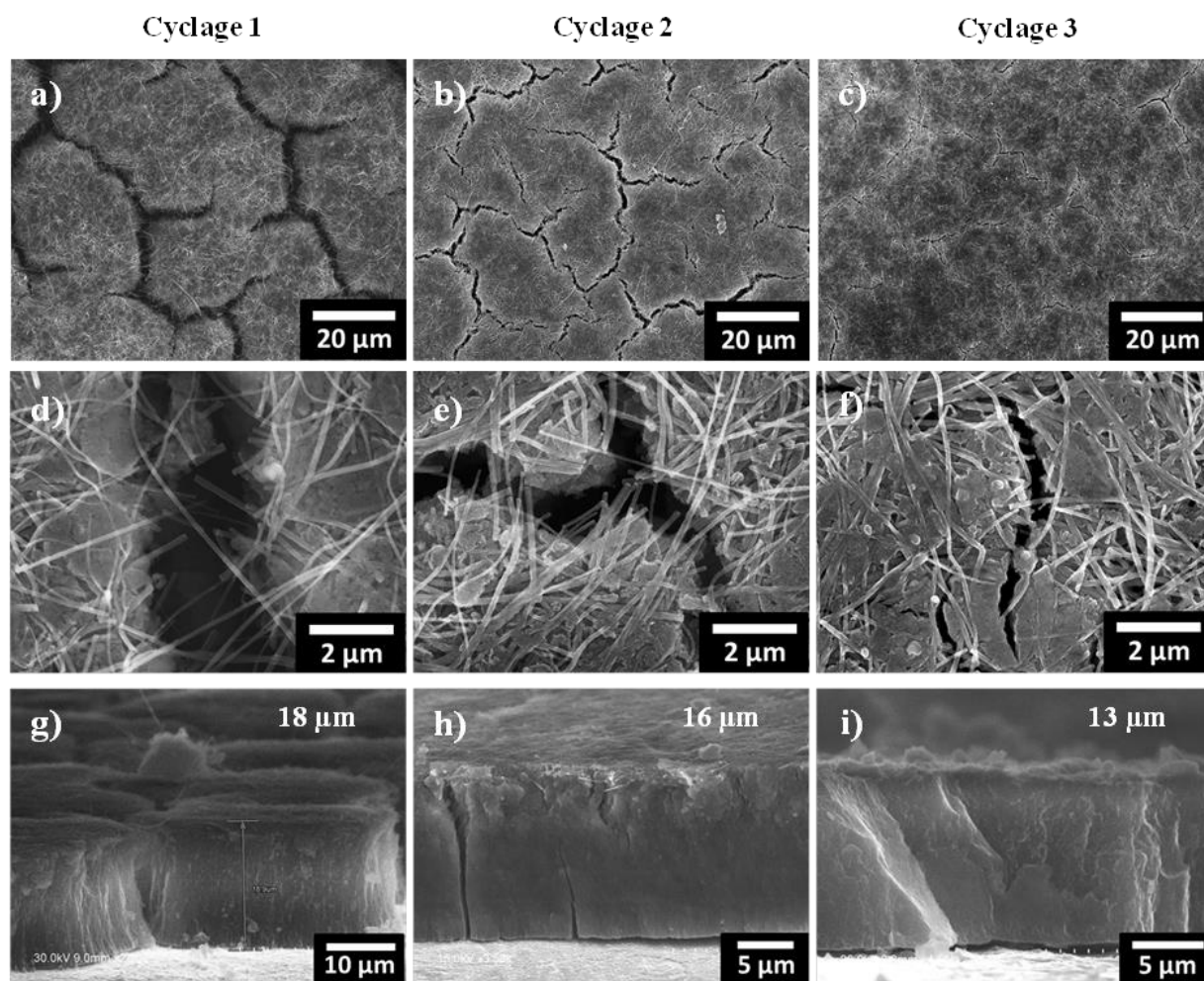


Figure 125 : Images MEB de la surface (a-f) et de la tranche (g-i) des électrodes de nanofils de silicium à l'état délithié, à la fin du cyclage 1 (a,d,g), du cyclage 2 (b,e,h), et du cyclage 3 (c,f,i).

IV.4.3 Electrochimie

Afin de compléter ces observations MEB, différentes caractérisations électrochimiques ont également été effectuées sur des électrodes cyclées dans les mêmes conditions et interrompues aux mêmes stades du cyclage (*cf.* Tableau 7). Tout d'abord, un cycle à un régime très lent de C/50 est effectué afin d'évaluer la capacité encore disponible dans l'électrode. En effet, on peut supposer qu'à ce régime très lent, tous les nanofils encore connectés électroniquement au collecteur de courant peuvent participer au cyclage.

La capacité que l'électrode est capable de délivrer à très faible régime aux différents stades des trois cyclages est présentée sur la Figure 126 ci-dessous. Après 20 cycles, la capacité de l'électrode reste supérieure à 3000 mAh.g^{-1} dans tous les cas, ce qui prouve qu'il n'y a pas eu de déconnexion significative de matériau actif du collecteur de courant à ce stade du cyclage. Par la suite, pour les cyclage 1 et 2, plus le cyclage se poursuit et plus la capacité récupérée diminue, ce qui signifie qu'une partie du silicium ne peut plus participer au cyclage. En revanche, pour le cyclage 3, l'électrode est encore capable de délivrer la même capacité après 700 cycles ou après 1400 cycles. Le vieillissement dans la dernière partie du cyclage ne peut donc pas s'expliquer par des pertes de matériau actif, ce qui est en accord avec les conclusions tirées de l'évolution des courbes électrochimiques.

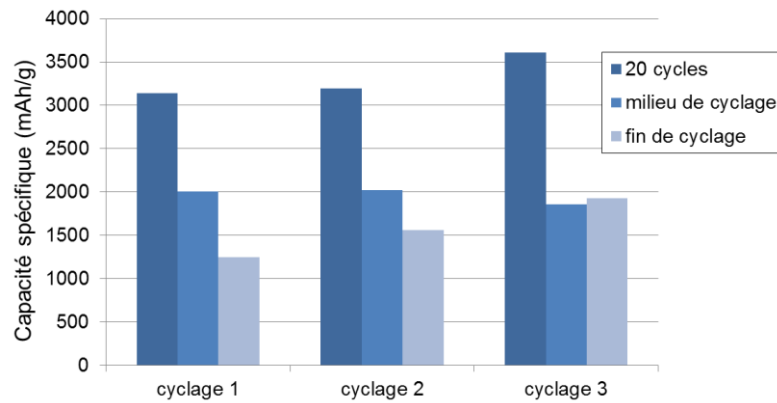


Figure 126 : Capacité récupérée aux différents stades des cyclages 1 à 3, en revenant à un régime très lent de $C/50$, pour une lithiation jusqu'à 20 mV .

Un test de puissance est ensuite effectué sur ces mêmes cellules, à la suite du cycle lent à $C/50$, afin d'évaluer la tenue de l'électrode à fort régime. Les capacités lithiées en fonctions des différents régimes de courant sont présentées sur la Figure 127. Ces capacités sont représentées en pourcentage de la capacité maximale récupérée au plus faible régime. Pour les deux premières conditions de cyclage où le potentiel de fin de délithiation est fixé à 2V , l'électrode a de plus en plus de difficultés à répondre à des demandes de forts courants au fur et à mesure que le cyclage se poursuit. Ainsi, après 20 cycles la capacité de l'électrode à 1C est respectivement de 86% et 90% de la capacité maximale pour les cyclages 1 et 2. En milieu de cyclage, ces proportions sont abaissées respectivement à 53% et 78% de la capacité maximale. Enfin, en fin de cyclage le régime de 1C ne permet de récupérer que 14% de la capacité maximale pour les conditions 1 et 2. Le fait que la tenue à fort régime diminue au cours du cyclage indique que l'impédance de l'électrode augmente. A l'inverse, pour le cyclage 3 où le potentiel de fin de délithiation est abaissé à $0,8\text{V}$, seule une légère diminution de la tenue à fort régime est observée puisque la capacité délivrée à 1C passe de 81% de la capacité maximale après 20 cycles à 74% après 1500 cycles.

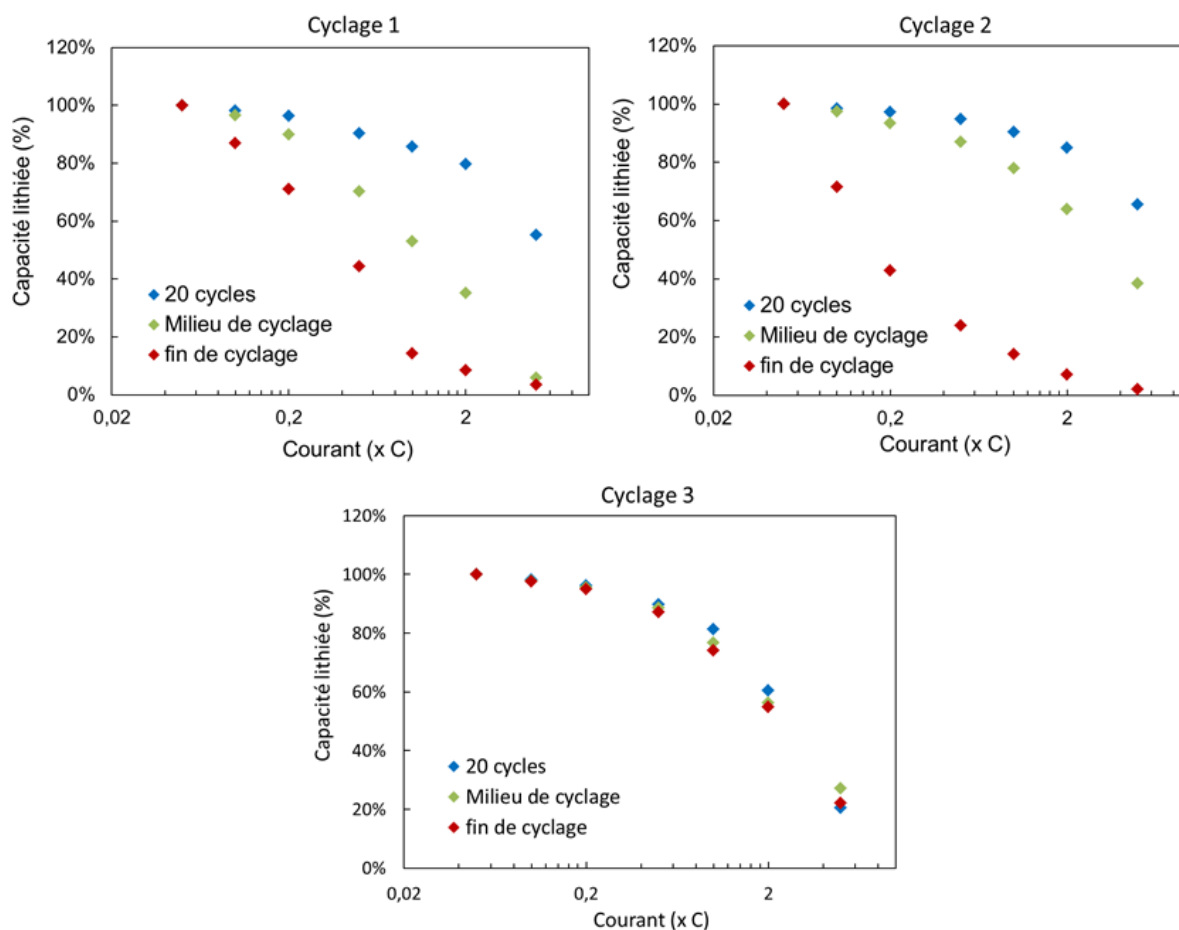


Figure 127 : Capacité lithiée en fonction du régime de courant pour des électrodes de SiNWs cyclées face à Li dans les conditions (a) du cyclage 1, (b) du cyclage 2, et (c) du cyclage 3.

IV.4.4 RMN

Les analyses RMN effectuées au cours du premier cycle dans le Chapitre 3 de ce document ont montré que les échantillons ne contenant pas d'alliage Li_xSi mais uniquement recouverts d'une couche de SEI possédaient un signal RMN pouvant être décrit par deux pics, aux déplacements chimiques de -1,7 ppm et -0,55 ppm. Pour tous les autres échantillons lithiés ou partiellement lithiés, en revanche, au moins une autre composante avec un déplacement positif, principalement attribuée à l'alliage Li_xSi , est nécessaire pour décrire au mieux le signal.

Des électrodes cyclées selon les conditions de cyclage 1 à 3 ont donc été analysées par RMN, à l'état délithié, après 20 cycles et en fin de cyclage. Dans certains cas, le signal peut être désommé avec les deux pics de la SEI préalablement identifiés à -1,7 ppm et -0,55 ppm (cf. Figure 128). Sur d'autres échantillons, au contraire, un 3^{ème} pic de faible intensité vers 1,5 ppm est nécessaire pour avoir un bon recouvrement du signal. L'attribution de ce pic demeure incertaine. Il pourrait s'agir de lithium piégé dans le matériau actif et situé au voisinage de larges domaines de silicium comme évoqué dans la partie III.1 (déconnection du collecteur de courant, couche de SEI trop épaisse qui empêche l'extraction des ions lithium...) ou encore d'un composé lithié de la SEI qui se réoxyde lors de la délithiation, ce qui pourrait expliquer qu'il ne soit pas présent à l'issue du premier cycle. Sur la Figure 128c), les oscillations et le pic intense présents à -2,2 ppm sont caractéristiques de la présence

de liquide dans le rotor RMN, et ce malgré un séchage de l'échantillon de plusieurs heures en Büchi. Cependant, les deux pics de la SEI restent malgré tout identifiables.

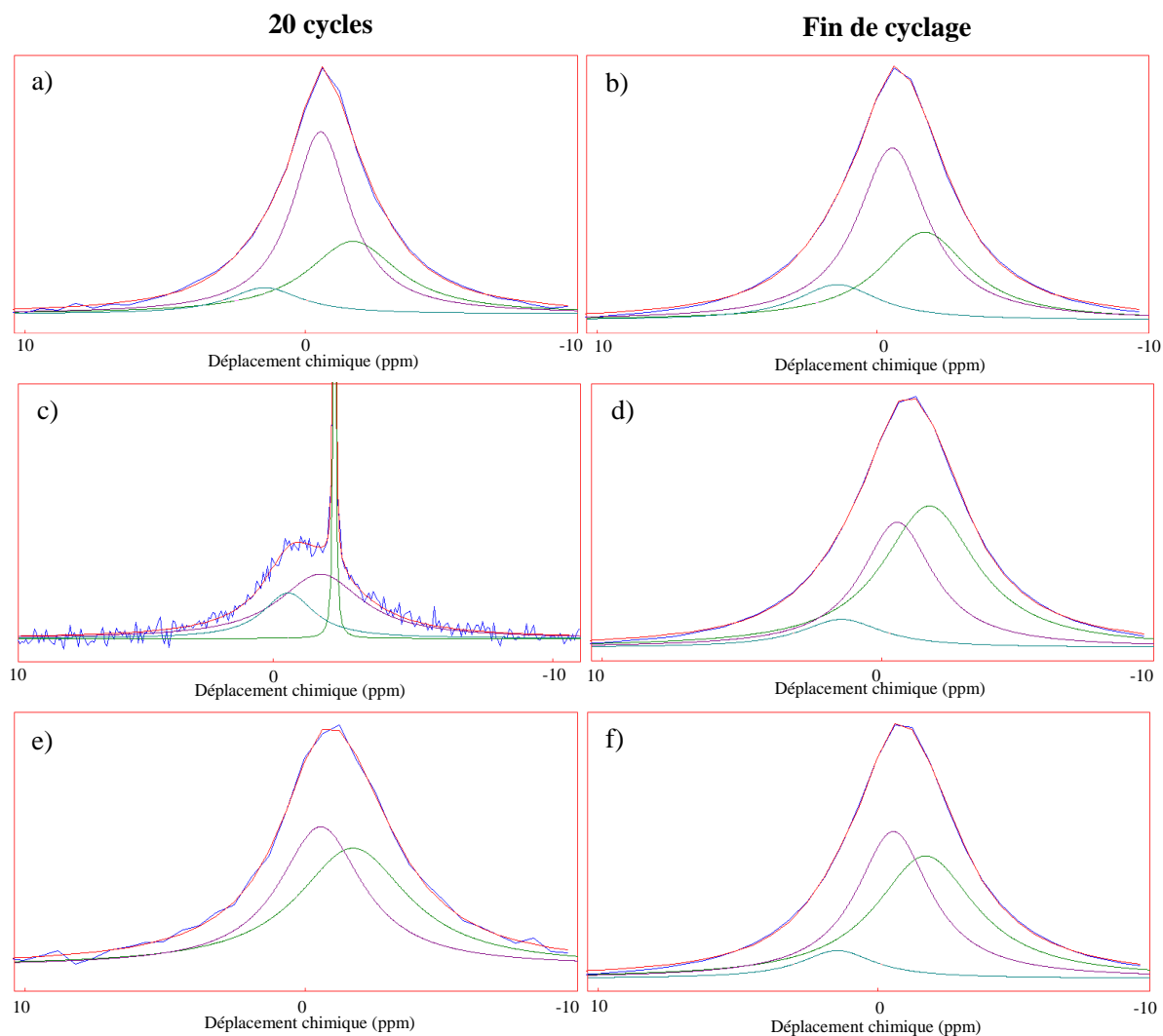


Figure 128 : Allure des signaux RMN obtenus lors de l'analyse des électrodes de nanofils de silicium à l'état délithié après cyclage face à Li, avec les fittings correspondants. Cyclage effectué dans les conditions 1 (a,b), dans les conditions 2 (c,d), et dans les conditions 3 (e,f) ; et interrompu après 20 cycles (a,c,e) et en fin de cyclage (b,d,f)

Les intensités du signal RMN Li total et de la contribution des différents pics sont résumées dans le Tableau 8 ci-dessous et représentées sur le graphe de la Figure 129. On peut noter que ces valeurs d'intensité RMN Li sont normalisées par rapport à la masse d'échantillon introduite dans le rotor et peuvent donc être comparées d'un échantillon à l'autre.

	Nombre de cycles	Intensité totale du signal	Intensité du pic à -1,7 ppm	Intensité du pic à -0,55 ppm	Intensité du pic supplémentaire
Cyclage 1 LP30 – 2 V	20 cycles	22078	7681	12200	2197
	150 cycles	49089	16199	26508	6382
Cyclage 2 FEC – 2 V	20 cycles	15604	9206	4057	-
	300 cycles	31791	16849	12081	2861
Cyclage 3 FEC – 0,8 V	20 cycles	18935	9846	9089	-
	1400 cycles	31841	15475	13775	2592

Tableau 8 : Analyse par RMN des SiNWs après cyclage à 900 mAh.g^{-1} à 1C face à Li dans les conditions 1 à 3. Intensité du spectre RMN Li et des différents pics isolés après fitting. (Intensité normalisée par rapport à la masse d'échantillon et au nombre de scan)

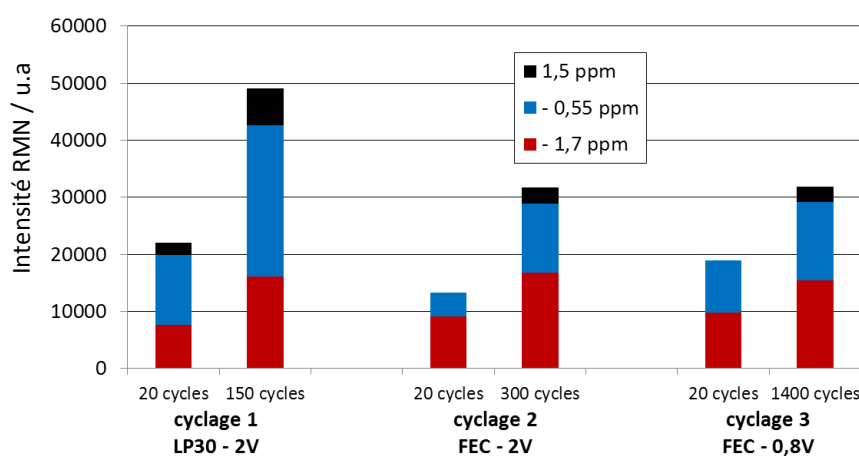


Figure 129 : Analyse par RMN des SiNWs après cyclage à 900 mAh.g^{-1} à 1C face à Li dans les conditions 1 à 3. Intensité du spectre RMN Li et des différents pics isolés après désomage. (Intensité normalisée par rapport à la masse d'échantillon et au nombre de scan)

Tout d'abord, on note que dans tous les cas, l'intensité augmente après un cyclage important, ce qui est cohérent avec l'accumulation progressive de SEI déjà mise en évidence par MEB. Après 20 cycles, l'intensité la plus forte est observée pour l'échantillon cyclé avec l'électrolyte standard LP30 (22078 VS 15604 avec FEC). L'utilisation de l'additif permet donc de limiter la dégradation du lithium de l'électrolyte au cours des cycles successifs, probablement grâce à la formation d'une SEI plus stable au tout début du cyclage. On note également que les quantités de signal à -1,7 ppm, probablement attribuable à LiF, sont relativement similaires entre les trois échantillons mais que c'est surtout le signal à -0,55 ppm qui est impacté. Ce signal correspond probablement aux carbonates lithiés $\text{ROCOO}^-\text{Li}^+$ qui sont formés lors de la dégradation des solvants de l'électrolyte. Il semble donc y avoir une plus faible dégradation de ces solvants en présence de FEC. Ceci est cohérent avec les précédents travaux sur le FEC qui montrent que ce composé est réduit en priorité lors de la première lithiation pour former un polymère qui ne présente le groupe $\text{-OCO}^-\text{Li}^+$ qu'à ses extrémités. Le signal RMN ^7Li sera donc logiquement moins intense que lorsque c'est la dégradation des solvants EC et DMC qui est prédominante et qui donne des composés de plus petite taille et contenant chacun du lithium (Li_2CO_3 , $(\text{CH}_2\text{OCO}_2\text{Li})_2$ ou encore $\text{CH}_3\text{OCO}_2\text{Li}$).

Par ailleurs, pour l'échantillon cyclé sans FEC, le pic supplémentaire vers 1,5 ppm est déjà présent après 20 cycles à 900 mAh/g alors que le signal enregistré après un cycle complet ne comportait que les 2 pics à -1,7 et -0,55 ppm. L'apparition et l'accumulation du composé

correspondant (Li_xSi ou composé lithié de la SEI), semblant apparaître sur le long terme, est nettement plus rapide dans le cas du cyclage sans additif.

Un faible écart d'intensité est également observé en modifiant le cut-off de délithiation pour le cyclage avec FEC (18935 pour 0,8V VS 15604 pour 2V). La quantité de lithium présent à la surface des nanofils est moins importante dans le cas où on remonte à plus haut potentiel, ce qui montre que des composés lithiés continuent d'être réoxydés au-delà de 0,8 V. Il semble par ailleurs que cette réoxydation concerne des composés de la SEI et non l'alliage Li_xSi puisqu'après 20 cycles, le signal RMN n'est constitué que des 2 pics de la SEI. L'allure d'un cycle de charge/décharge d'une électrode de nanofils de silicium, comme présenté sur la Figure 130, montre qu'une partie de la capacité est encore récupérée au-delà de 0,8 V donc une réaction d'oxydation se produit après ce potentiel. Or, d'après l'analyse RMN, l'alliage n'est déjà plus présent à 0,8 V donc il s'agit probablement d'une réoxydation d'une partie de la SEI.

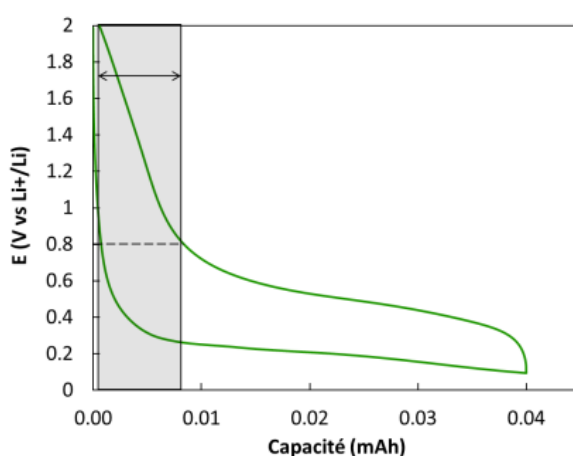


Figure 130 : Allure d'un cycle galvanostatique avec une lithiation limitée à 900 mAh.g^{-1} et une délithiation jusqu'à 2V pour une électrode de nanofils de silicium face à Li. Mise en évidence d'une réoxydation au-delà de 0,8V.

En fin de cyclage, il y a eu dans tous les cas une augmentation de l'intensité des deux pics de la SEI par rapport au signal relevé après 20 cycles. L'augmentation la plus marquée a lieu dans le cas du cyclage 1, sans additif, où l'intensité totale passe de 22078 au cycle 20 à 49089 au cycle 150. C'est l'augmentation de l'intensité des deux pics de la SEI à -1,7 ppm et -0,55 ppm qui contribue le plus largement à l'augmentation générale de l'intensité du signal. Il y a donc une formation continue de SEI au cours des cycles successifs, qui mène à une accumulation de composés lithiés au sein de l'électrode.

Dans le cas du cyclage 2 avec FEC, l'augmentation de l'intensité a également eu lieu (15604 après 20 cycles et 31791 après 300 cycles) mais elle reste moins marquée, malgré un nombre de cycles effectués plus important. La présence du FEC n'a donc pas empêché la formation continue de SEI mais elle a quand même permis de la limiter par rapport à un cyclage sans additif. Lorsque le potentiel de fin de délithiation est abaissé à 0,8 V au lieu de 2 V, l'intensité du signal RMN Li en fin de cyclage est très similaire (31841 après 1400 cycles) mais il faut noter que le nombre de cycles effectués est près de 5 fois plus important. On peut également noter pour les deux cyclages avec FEC que le 3ème pic, qui n'était pas présent après 20 cycles, apparaît après un cyclage prolongé. Pour l'électrolyte avec FEC, l'intensité de ce troisième est à peu près égale en fin de cyclage pour le cut-off de 2 V et de 0,8 V malgré un nombre de cycles effectué près de 5 fois plus important, donc il y a bien une influence du cut-off sur la formation de cette espèce supplémentaire.

Il est possible que ce composé lithié ne puisse pas être réoxydé à chaque cycle comme c'était le cas au début du cyclage. On pourrait également envisager la présence un composé qui se forme uniquement à bas potentiel, en deçà du potentiel de fin de lithiation atteint au cycle 20 (< 100 mV). Ce pic n'est pas présent après un cycle complet de lithiation/délithiation (*cf.* Chapitre 3) mais il est possible qu'il se forme en très faible quantité et qu'il ne soit donc pas décelable après un seul cycle.

IV.4.5 Conclusions des analyses après cyclage

Différentes analyses ont été effectuées sur des électrodes cyclées à 900 mAh.g^{-1} pour essayer de comprendre leur vieillissement et l'influence de l'abaissement du potentiel de fin de délithiation et de la nature de l'électrolyte. Les images par microscopie électronique de ces électrodes à différents stades du cyclage montrent que dans tous les cas, la SEI continue de se former tout au long du cyclage, ce qui est en accord avec les observations faites dans d'autres études sur des électrodes à base de silicium^{18,1920}. Elle commence au début par recouvrir la surface des nanofils, puis s'accumule jusqu'à ce que ces différentes enveloppes fusionnent pour former une matrice dense englobant tous les nanofils. Au cours de cette première étape du cyclage, des pertes de matériau actif se produisent, comme mis en évidence sur la Figure 126 par la nette diminution de la capacité récupérée à régime très lent entre le cycle 20 et le milieu du cyclage. Ceci est en accord avec l'évolution des courbes électrochimiques présentée dans la partie IV.2.2. Ces pertes de matériau peuvent provenir du sectionnement de certains nanofils lors des contractions de volume (*cf.* Figure 124), d'une perte de contact d'une partie de cette matrice SEI/SiNWs avec le collecteur de courant²¹, ou encore d'une pulvérisation fine du matériau^{22,23}. Une fois la matrice de SEI formée, son épaisseur continue à augmenter en fin de cyclage. Etant donné que des nanofils restent visibles en surface (*cf.* Figure 125), cette augmentation d'épaisseur ne peut pas s'expliquer par un simple dépôt de SEI au-dessus de la surface de l'électrode. Il se produit plus vraisemblablement un gonflement global, de type « éponge » de toute la couche SEI/SiNWs, comme schématisé sur la Figure 122.

Ces observations restent valables pour tous les types de cyclages étudiés. Cependant, des différences peuvent être observées lorsque l'additif FEC est ajouté à l'électrolyte, et lorsque le potentiel de fin de délithiation est abaissé à $0,8 \text{ V}$. Tout d'abord, il a déjà été montré dans la littérature que l'ajout du FEC ou du VC permettait de former une SEI plus stable¹³⁻¹⁶ grâce à la formation de composés polymères par réaction de la double liaison $\text{C}=\text{C}$ présente sur le VC et formée sur le FEC après une première étape de défluorination¹³. Cette meilleure stabilité se matérialise sur les images MEB présentées Figure 125 par la formation d'une gangue de SEI plus dense et présentant des craquelures moins larges en fin de cyclage, ce qui permet de limiter le sectionnement des nanofils et donc de retarder le vieillissement de l'électrode. Un récapitulatif des épaisseurs des électrodes en fonction du nombre de cycles effectués et des conditions de cyclage utilisées est présenté sur la Figure

¹⁹ Mazouzi, D., Delpuech, N., Oumellal, Y., Gauthier, M., Cerbelaud, M., Gaubicher, J., Dupré, N., Moreau, P., *et al.* New insights into the silicon-based electrode's irreversibility along cycle life through simple gravimetric method. *J. Power Sources* **220**, 180–184 (2012).

²⁰ Pereira-Nabais, C., Światowska, J., Chagnes, A., Gohier, A., Zanna, S., Seyeux, A., Tran-Van, P., Cojocaru, C., Cassir, M., & Marcus, P. Insight into the Solid Electrolyte Interphase on Si Nanowires in Lithium-Ion Battery: Chemical and Morphological Modifications upon Cycling, *The Journal Of Physical Chemistry - Part C*, **118**, 2919 (2014).

²¹ Cho, J.-H. & Picraux, S. T. Enhanced lithium ion battery cycling of silicon nanowire anodes by template growth to eliminate silicon underlayer islands. *Nano Lett.* **13**, 5740–7 (2013).

²² Park, C.M., Kim, J.H., Kim, H., Sohn, H.J., Li-alloy based anode materials for Li secondary batteries. *Chem. Soc. Rev.* **39**, 3115–3141 (2010)

²³ Zhang, W. J. A review of the electrochemical performance of alloy anodes for lithium-ion batteries. *J. Power Sources* **196**, 13–24 (2011).

131. Ces épaisseurs ont été relevées à l'état délithié à partir des images MEB de la tranche des électrodes. Nous pouvons remarquer que l'ajout de l'additif FEC a permis de retarder l'augmentation d'épaisseur de l'électrode, et donc de limiter l'accumulation de SEI. Ceci est cohérent avec les analyses RMN présentées dans le Tableau 8 qui montrent une intensité de la SEI plus faible en présence de FEC, et ce malgré un nombre de cycles effectués plus important. L'additif a donc permis de limiter la dégradation de l'électrolyte, ce qui est en accord avec les meilleurs rendements coulombiques observés pour les cyclages avec FEC (cf. Figure 113).

La stabilité de la SEI est encore accrue lorsque le potentiel de fin de délithiation est abaissé à 0,8 V. En effet, aucune différence significative de morphologie n'est observée par MEB entre le milieu et la fin du cyclage, et seule l'épaisseur de l'électrode continue d'augmenter légèrement. Cette épaisseur reste cependant inférieure à celle des deux cyclages précédents malgré un nombre de cycles effectués beaucoup plus important, ce qui prouve que l'accumulation de SEI est fortement retardée dans ces conditions de cyclage.

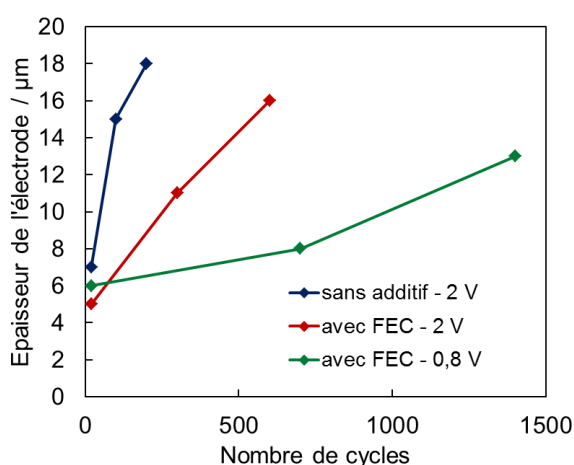


Figure 131 : Epaisseurs des électrodes de nanofils de silicium en fonction du nombre de cycles effectués et des conditions de cyclage utilisées. Tous ces cyclages ont été effectués à 1C en limitant la lithiation à 900 mAh.g⁻¹. Les paramètres qui varient sont la nature de l'électrolyte (EC-DMC + LiPF₆ 1M avec ou sans additif) et le potentiel de fin de délithiation (2 V ou 0,8 V).

Lors de la délithiation, une partie de la capacité est récupérée entre 0,8 V et 2 V, comme présenté sur le graphe de la Figure 130, ce qui signifie qu'il se produit une réaction d'oxydation à haut potentiel. Or, l'analyse RMN des électrodes interrompues à 0,8 V après 20 cycles montre qu'il ne reste plus d'alliage Li_xSi dans l'électrode à ce potentiel. Il semble donc que la SEI formée avec cet électrolyte sur le silicium soit partiellement électro-active et que certains composés se réoxydent au-delà de 0,8 V. Un comportement dynamique de la SEI sur des électrodes de silicium a déjà été prouvé grâce à des analyses ToF-SIMS sur des films minces par Pereira-Nabais *et al.*²⁴. Ceci est confirmé par le fait que les intensités RMN de la SEI sont plus élevées après 20 cycles pour le cyclage 3 avec un cut-off de 0,8V, par rapport au cyclage 2 effectué dans les mêmes conditions mais avec un cut-off de 2V. Il en résulte une nette amélioration de la réversibilité du cyclage et de la durée de vie des électrodes lorsque le potentiel de fin de délithiation est abaissé.

²⁴ Pereira-Nabais, C., Światowska, J., Ross, M., Ozanam, F., Seyeux, A., Gohier, A., Tran-Van, P., Cassir, M., Marcus, P., Effect of Lithiation Potential and Cycling on Chemical and Morphological Evolution of Si Thin Film Electrode Studied by ToF-SIMS. *Appl. Mater. Interfaces*, **6**, 13023-13033 (2014).

IV.5 Conclusion

Nous avons étudié dans ce chapitre le vieillissement des électrodes de nanofils de silicium lors de cyclages face à du lithium métallique. L'influence de différentes conditions de cyclage a été étudiée. Il a ainsi été montré que le fait de limiter la capacité à une valeur intermédiaire de 900 mAh.g^{-1} , ou encore d'ajouter des additifs comme le fluoroéthylène carbonate (FEC) ou le vinylène carbonate (VC) dans l'électrolyte sont des sources d'amélioration importantes de la stabilité. Mais l'amélioration la plus significative est obtenue lorsque ces deux paramètres sont combinés avec un abaissement du potentiel de fin de délithiation. Dans ces conditions, l'électrode peut en effet délivrer la capacité fixée de 900 mAh.g^{-1} pendant plus de 2000 cycles, avec un rendement coulombique qui reste supérieur à 99 % dès le cycle 5 et qui est compris entre 99,9 % et 100 % en fin de cyclage. En fixant une valeur de capacité plus faible de 500 mAh.g^{-1} , une durée de vie de 4000 cycles peut être obtenue.

L'analyse des courbes électrochimiques ainsi que différentes analyses ex-situ réalisées sur des électrodes cyclées ont permis de mieux comprendre les phénomènes qui sont à l'origine du vieillissement de ces électrodes. Les images MEB des électrodes vieilles montrent notamment une accumulation considérable de SEI entre les nanofils, jusqu'à formation d'une « gangue » dense de SEI dont l'épaisseur continue de croître au cours du cyclage via un gonflement de type « éponge ». Il a été montré que l'optimisation des conditions de cyclage a un effet sur la morphologie de cette matrice SEI/nanofils. L'utilisation d'additifs dans l'électrolyte et l'abaissement du potentiel de fin de délithiation permettent en effet de retarder et de réduire l'augmentation d'épaisseur et limiter la formation des craquelures qui entraînent le sectionnement de certains nanofils. Les pertes de matériau actif sont ainsi réduites, ce qui retarde le vieillissement et permet d'atteindre plus de 2000 cycles à 900 mAh.g^{-1} .

La meilleure stabilité de la SEI lorsque des additifs tels que le FEC ou le VC sont utilisés dans l'électrolyte est un phénomène déjà connu. En ce qui concerne l'effet de l'abaissement du potentiel de fin de délithiation à 0,8 V, l'une des explications de la meilleure stabilité de la SEI dans ce cas réside dans le fait que certains composés de la SEI sont vraisemblablement réoxydés à haut potentiel. Les analyses RMN montrent en effet que c'est uniquement le signal de la SEI qui est observé à 0,8 V en début de cyclage. Les courbes électrochimiques montrent pourtant qu'une réaction d'oxydation continue de se produire au-delà de ce potentiel. Cela suppose donc qu'une quantité plus importante de SEI est reformée au cycle suivant, comme l'atteste le rendement coulombique qui est effectivement plus faible lorsque la délithiation est effectuée jusqu'à un haut potentiel. En abaissant le potentiel de fin de délithiation, ces composés sont maintenus sur l'électrode au cours du cyclage et ils contribuent à la passivation de l'électrode au cycle suivant.

CHAPITRE 5

Vers une cellule Li-ion complète avec une anode à base de nanofils de silicium

V Vers une cellule Li-ion complète avec une anode à base de nanofils de silicium

Le chapitre précédent a montré qu'une amélioration significative de la durée de vie des électrodes pouvait être obtenue en demi-cellule, c'est-à-dire lorsque l'électrode de nanofils de silicium est cyclée face à une contre-électrode en lithium métallique. L'avantage de cette configuration est de s'affranchir de l'utilisation d'une contre-électrode de potentiel variable et qui subit elle-même un vieillissement pour étudier les performances de l'électrode de travail seule. Ceci masque cependant certaines limitations qui sont propres à l'électrode négative. En effet, nous avons vu précédemment que le bas potentiel de l'électrode négative est à l'origine d'une dégradation de l'électrolyte et de la formation de la couche de SEI qui consomme des ions lithium de façon irréversible. Ces pertes peuvent être aisément compensées en demi-cellule grâce au large excès de lithium présent sur l'électrode de lithium métallique.

Cependant, dans les conditions réelles d'utilisation en batterie Li-ion, l'électrode de silicium est destinée à être cyclée non pas face à du lithium métallique, mais face à un matériau d'insertion qui comporte une quantité finie de lithium. Dans cette configuration, les pertes irréversibles de lithium ne peuvent donc plus être compensées et entraînent au contraire une chute de la capacité. Avant de pouvoir utiliser les électrodes dans une batterie Li-ion, il est donc nécessaire d'améliorer le rendement coulombique. Différentes stratégies destinées à atteindre cet objectif ont été abordées dans le cadre de cette thèse et seront présentées dans la première partie de ce chapitre (V.1).

Un autre aspect important de la conception de cellules complètes est l'équilibrage de capacité entre l'anode et la cathode. Il faut en effet que l'anode et la cathode possèdent des capacités similaires, avec un léger excès de négative qui permet de prévenir le dépôt de lithium métallique à sa surface lorsque la cellule est soumise à un fort courant de charge¹. Etant donné que les électrodes sont disposées l'une en face de l'autre et possèdent donc la même surface, l'équilibrage de la cellule implique d'avoir deux électrodes de capacités surfaciques équivalentes. Or, le gros inconvénient des électrodes de nanofils de silicium, est qu'elles possèdent de faibles capacités surfaciques (environ 0,9 mAh.cm⁻² pour un cyclage complet), ce qui reste inférieure aux électrodes de graphite actuelles, malgré la grande capacité spécifique du matériau actif. Ceci est dû au fait que la quantité surfacique de matériau déposé est insuffisante. Il est donc nécessaire de développer de nouvelles structures présentant des plus forts grammages de silicium. Ce point sera l'objet de la deuxième partie de ce chapitre (V.2).

Finalement, des cyclages de cellules complètes seront présentés dans la dernière partie (V.3), en prenant en compte les contributions précédentes

¹ Linden, D., Reddy, T.B., *Handbook of Batteries*, McGraw-Hill, New York, 3rd ed., (2002)

V.1 Augmentation du rendement coulombique

L'utilisation de l'électrode négative en conditions « réelles », face à un matériau d'insertion, nécessite de minimiser la consommation irréversible de lithium pendant le cyclage car, contrairement au cas d'un cyclage face à du lithium métallique en large excès, la quantité de lithium des deux électrodes sera équilibrée et donc ces pertes ne pourront plus être compensées. Ainsi, chaque ion lithium consommé dans une réaction parasite ne sera plus échangé entre les deux électrodes, entraînant une chute de la capacité. A titre d'exemple, pour un cyclage avec un rendement de 99%, seule 36 % de la capacité initiale est maintenue après 100 cycles. Une telle performance serait bien évidemment nettement insuffisante pour envisager toute application commerciale.

Il est donc nécessaire de diminuer les pertes irréversibles, ce qui revient également à augmenter le rendement coulombique, et ce dès les tout premiers cycles. Sachant que c'est la formation de SEI qui a été identifiée comme la principale source d'irréversibilité lors du cyclage, différentes stratégies ont été envisagées afin d'améliorer le rendement. La première consiste à optimiser le premier cycle qui est déterminant pour la formation de la SEI. La formation d'une SEI plus stable dès le premier cycle peut en effet permettre de limiter la dégradation de l'électrolyte lors des cycles suivants. La deuxième stratégie abordée consiste à modifier la surface des nanofils de silicium en les recouvrant d'une couche de polymère qui joue un rôle protecteur de SEI artificielle. Enfin, la dernière approche repose sur une préliithiation de l'électrode ex-situ par simple contact avec du lithium métallique en présence d'électrolyte. L'objectif ici est de commencer à former la SEI avant le montage de la batterie, sans consommation d'électrons.

V.1.1 Influence du régime de courant du premier cycle

Nous avons déjà pu voir dans le chapitre précédent (*cf.* partie IV.3.2.1) que l'ajout d'un additif dans l'électrolyte comme le VC ou le FEC permettait une augmentation globale du rendement coulombique tout au long du cyclage, avec des performances légèrement supérieures dans le cas du VC, notamment lorsque le potentiel de fin d'oxydation est abaissé à 0,8 V. Ceci reste vrai aussi bien pour des cyclages limités à 900 mAh.g⁻¹ que pour des cyclages avec une lithiation complète jusqu'à 20 mV.

En utilisant des électrolytes contenant ces additifs et en réalisant un cyclage limité à une capacité de 900 mAh.g⁻¹ avec un potentiel de fin de délithiation de 0,8 V, l'influence du régime de courant imposé lors du premier cycle galvanostatique a été étudiée. Des régimes de 1C, C/20 et C/50 ont été testés, tandis que la suite du cyclage est effectuée au régime rapide de 1C dans tous les cas. L'idée derrière ce test est d'observer si une réduction plus lente au premier cycle permet de former une SEI plus stable que lorsqu'un régime rapide est utilisé dès le début du cyclage.

Au premier cycle, en présence de l'additif VC, le rendement coulombique est de 63,4%, 41,3% et 35,6% respectivement pour les régimes de 1C, C/20 et C/50. Ces valeurs peuvent paraître très faibles. Il faut cependant noter que la capacité lithiée est fixée à 900 mAh.g⁻¹, donc la contribution des réactions irréversibles, qui se déroulent majoritairement en début de lithiation, est plus importante que pour un cycle complet, ce qui explique ces faibles rendements. On remarque par ailleurs que plus le régime de courant utilisé est lent, plus la perte irréversible est importante sur ce premier cycle. Cela est probablement lié au fait que pour les faibles régimes l'électrode est maintenue longtemps à bas potentiel, ce qui laisse plus de temps à la SEI pour se former à la surface des nanofils. La même tendance est observée avec l'additif FEC, avec des rendements au premier cycle de 67,7%, 48,4% et 34,8% respectivement pour les régimes de 1C, C/20 et C/50.

Les cyclages ont ensuite été poursuivis à 1C. Les résultats sont présentés sur la Figure 132 pour les 100 premiers cycles pour l'électrolyte avec VC et pour les 150 premiers cycles pour l'électrolyte avec FEC. Ces courbes représentent l'évolution de la capacité irréversible cumulée en fonction du nombre de cycles, en fonction du régime de courant utilisé lors du premier cycle. Si la capacité irréversible au premier cycle était plus importante pour les régimes lents, c'est sur ces mêmes électrodes qu'on constate la montée la moins rapide de la capacité irréversible lorsque le cyclage se poursuit à 1C. Ainsi, les courbes se croisent rapidement et la capacité irréversible cumulée devient plus élevée pour le cyclage effectué avec un premier cycle rapide à 1C. Ce croisement intervient après une dizaine de cycles dans le cas de l'électrolyte avec VC, et après une vingtaine de cycles dans le cas de l'électrolyte avec FEC. La différence entre les régimes de C/20 et de C/50 est beaucoup moins marquée, même si c'est toujours la même tendance qui est observée. Le croisement entre ces deux courbes intervient après environ 50 cycles pour l'électrolyte avec VC et environ 140 cycles pour l'électrolyte avec FEC. La raison de cette augmentation plus lente de la capacité irréversible cumulée lorsque le premier cycle a été effectué à C/20 ou C/50 est probablement que la SEI formée au premier cycle est plus stable lorsque le régime est lent. Il faut savoir que Pereira-Nabais *et al.*² ont reporté une SEI de nature différente en fonction du régime de courant utilisé. L'électrolyte utilisé dans cette étude (EC-DMC + LiPF₆) ne comportait pas d'additif mais il était malgré tout très similaire à celui utilisé ici. Cette étude par ToF-SIMS montre que la SEI formée à régime rapide est principalement constituée d'espèces inorganiques telles que LiF. Si c'est au contraire un régime plus lent qui est utilisé, ce sont des espèces organiques de type carbonates qui sont majoritaires. On peut alors supposer qu'un phénomène similaire se produit en présence des additifs et qu'une SEI de nature différente et plus stable est formée à faible régime. On peut également envisager que la SEI formée à faible régime, étant donné qu'elle a pu se former plus lentement, s'est formée de façon plus homogène autour des nanofils et qu'elle assure donc mieux son rôle de passivation de surface.

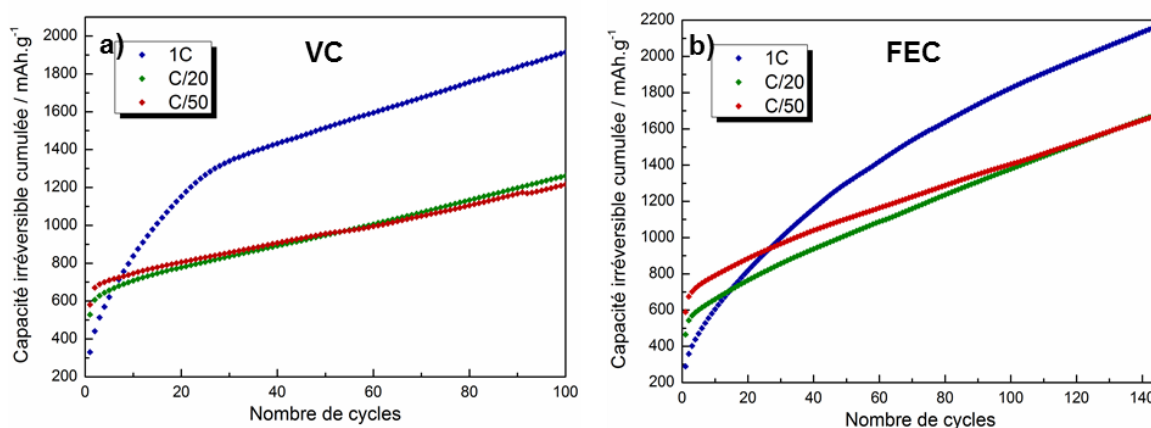


Figure 132 : Influence du régime de courant du premier cycle sur la capacité irréversible cumulée pour le cyclage à 1C de nanofils de silicium face à Li, avec une lithiation limitée à 900 mAh.g⁻¹ et une délithiation jusqu'à 0,8 V. L'électrolyte utilisé est LP30 + VC 2% dans le cas a) et LP30 + FEC 5% dans le cas b).

Un récapitulatif des résultats de ces différents cyclages est présenté sur le Tableau 9 ci-dessous. Les différences entre l'électrolyte contenant le VC et celui contenant le FEC sont très faibles. On peut toutefois remarquer que l'écart de capacité irréversible cumulée se creuse en faveur du VC

² Pereira-Nabais, C., Światowska, J., Chagnes, A., Gohier, A., Zanna, S., Seyeux, A., Tran-Van, P., Cojocar, C., Cassir, M., & Marcus, P. Insight into the Solid Electrolyte Interphase on Si Nanowires in Lithium-Ion Battery: Chemical and Morphological Modifications upon Cycling, *The Journal Of Physical Chemistry - Part C*, **118**, 2919 (2014).

lorsque le premier cycle est effectué à régime très lent. C'est donc finalement la SEI formée à très faible régime en présence de cet additif qui semble présenter la meilleure stabilité lors du cyclage. Cette valeur de capacité irréversible cumulée reste cependant beaucoup trop élevée puisqu'après seulement 100 cycles, elle représente déjà un tiers de la capacité maximale de l'électrode de silicium. Il est donc nécessaire de trouver de nouvelles solutions pour améliorer la réversibilité du cyclage.

	Régime du 1 ^{er} cycle	Rendement du 1 ^{er} cycle	Capacité irréversible cumulée après 100 cycles
EC-DMC + LiPF ₆ 1M + 2% VC	1C	63,4%	1915 mAh/g
	C/20	41,3%	1262 mAh/g
	C/50	35,6%	1216 mAh/g
EC-DMC + LiPF ₆ 1M + 5% FEC	1C	67,7%	1825 mAh/g
	C/20	48,4%	1379 mAh/g
	C/50	34,8%	1405 mAh/g

Tableau 9 : Récapitulatifs des résultats de cyclage des nanofils de silicium à 900 mAh.g⁻¹ en fonction de l'électrolyte et du régime de courant du premier cycle

V.1.2 Dépôts de polymères sur les électrodes de nanofils de silicium

L'influence de l'utilisation des additifs sur le rendement coulombique prouve que la stabilité de l'interface électrode/électrolyte joue un rôle crucial pour la réversibilité du cyclage des électrodes de silicium. Comme évoqué dans le chapitre 1, de nombreuses études se sont donc attachées à modifier cette interface, par des revêtements de différentes natures³. Parmi ces matériaux, nous nous sommes plus particulièrement intéressés aux dépôts de polymères.

Des polymères conducteurs ont tout d'abord été étudiés en tant que liant pour des électrodes composites⁴ car ils permettent d'assurer une meilleure percolation entre les particules de matériau actif⁵. Une capacité de 1200 mAh.g⁻¹ a ainsi pu être maintenue stable pendant un millier de cycles pour des nanoparticules de silicium confinées dans un hydrogel conducteur⁶. Plusieurs études ont également montré qu'utilisés en tant que revêtements sur la surface des électrodes, des polymères pouvaient aider à améliorer les performances électrochimiques. Wang *et al.*⁷ ont notamment montré qu'un dépôt de polymère auto-réparant à la surface de microparticules de silicium permettait de limiter les craquelures qui apparaissent lors des variations de volume du matériau et de retarder le vieillissement. Enfin, une capacité stable supérieure à 3000 mAh.g⁻¹ a été observée par Yao *et al.*⁸ pendant une centaine de cycles pour une électrode de nanofils de silicium recouverts d'une couche de PEDOT. Ce dépôt de

³ Zamfir, M. R., Nguyen, H. T., Moyen, E., Lee, Y. H. & Pribat, D. Silicon nanowires for Li-based battery anodes: a review. *J. Mater. Chem. A* **1**, 9566 (2013).

⁴ Cai, J.-J., Zuo, P.-J., Cheng, X.-Q., Xu, Y.-H. & Yin, G.-P. Nano-silicon/polyaniline composite for lithium storage. *Electrochem. commun.* **12**, 1572–1575 (2010).

⁵ Gu, M., Xiao, X.-C., Liu, G., Thevuthasan, S., Baer, D. R., Zhang, J.-G., Liu, J., Browning, N. D., *et al.* Mesoscale origin of the enhanced cycling-stability of the Si-conductive polymer anode for Li-ion batteries. *Sci. Rep.* **4**, 3684 (2014).

⁶ Wu, H., Yu, G., Pan, L., Liu, N., McDowell, M. T., Bao, Z. & Cui, Y. Stable Li-ion battery anodes by in-situ polymerization of conducting hydrogel to conformally coat silicon nanoparticles. *Nat. Commun.* **4**, 1943 (2013).

⁷ Wang, C., Wu, H., Chen, Z., McDowell, M. T., Cui, Y. & Bao, Z. Self-healing chemistry enables the stable operation of silicon microparticle anodes for high-energy lithium-ion batteries. *Nat. Chem.* **5**, 1042–8 (2013).

⁸ Yao, Y., Liu, N., McDowell, M. T., Pasta, M. & Cui, Y. Improving the cycling stability of silicon nanowire anodes with conducting polymer coatings. *Energy Environ. Sci.* **5**, 7927 (2012).

PEDOT a été effectué par électropolymérisation, ce qui permet d'obtenir un dépôt conforme sur toute la surface des nanofils, comme illustré sur la Figure 133 ci-dessous.

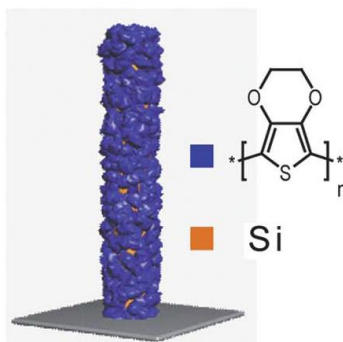


Figure 133 : schéma représentant les nanofils de silicium après dépôt du PEDOT par électropolymérisation⁸

Le même type de dépôt a été effectué dans le cadre de cette thèse sur les électrodes de nanofils de silicium. La formule chimique de ce polymère, également appelé poly(3,4-ethylenedioxythiophene), est présentée sur la Figure 134a). Un autre polymère a également été déposé de façon similaire, par électro-polymérisation. Il s'agit du polypyrrole dont la formule chimique est représentée sur la Figure 134b). Le dernier polymère testé est le polyméthacrylate de méthyle (ou PMMA), qui a quant à lui été déposé grâce à une simple méthode de dip-coating après mise en solution du polymère dans un solvant organique. Sa formule chimique correspond à la Figure 134c).

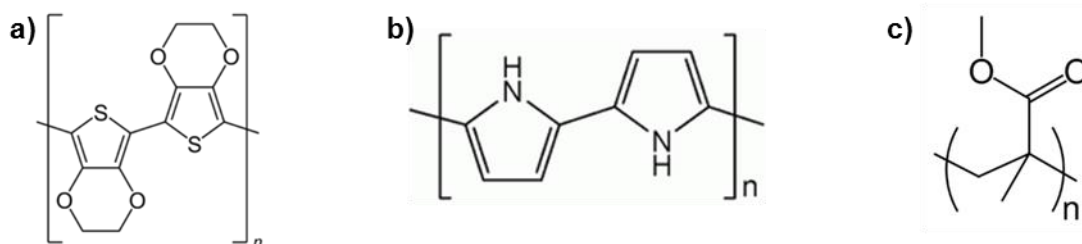


Figure 134 : Formules chimiques des polymères utilisés comme revêtements sur les électrodes de nanofils de silicium. (a) PEDOT, (b) polypyrrole et (c) PMMA.

V.1.2.1 Dépôt des polymères

Comme évoqué précédemment, deux méthodes différentes ont été utilisées pour le dépôt des polymères à la surface des nanofils de silicium. Les deux premiers polymères, le PEDOT et le polypyrrole, sont des polymères conducteurs et peuvent être synthétisés par électropolymérisation directement sur le matériau. Le PMMA a quant à lui été déposé par dip coating.

Electropolymérisation

L'électropolymérisation est un processus de dépôt électrochimique qui consiste à faire croître des chaînes de polymères à la surface d'une électrode à partir d'une solution contenant les monomères solubles. Le polymère formé, doit quant à lui être insoluble dans le solvant utilisé. La polymérisation et le dépôt des polymères sont donc effectués simultanément dans un bécher, sur l'électrode de nanofils de silicium qui est notre électrode de travail et dont la surface est de 0,29 cm². La contre-électrode utilisée est une électrode de graphite et une troisième électrode de référence en Ag/AgCl est utilisée.

Pour les deux polymères déposés, le solvant utilisé est un mélange de LiClO_4 et d'acétonitrile, dans lequel est dissout le monomère (EDOT ou Pyrrole)^{8,9,10}. L'électropolymérisation est effectuée de façon galvanostatique, c'est-à-dire en imposant un courant constant de 1 mA.cm^{-2} à l'aide d'un potentiostat de type VMP (Bio-Logic). Dans les deux cas, un plateau correspondant à l'oxydation du monomère et à l'amorçage de la polymérisation est observé à partir du moment où le courant est imposé. Ce plateau est situé à un potentiel de 1,25 V vs Ag/AgCl dans le cas du PEDOT et à 1,1 V vs Ag/AgCl dans le cas du Polypyrrole. Ces deux valeurs sont proches de ce qui a été observé dans la littérature pour l'électropolymérisation de ces deux composés^{8,10}, les légères différences pouvant être dues aux variations des conditions de dépôt (intensité du courant, concentration de la solution) et de nature des substrats. Le processus électrochimique est interrompu lorsqu'une capacité donnée est atteinte. Différentes capacités limites ont ainsi été imposées pour le dépôt de chacun des polymères, de 5 à 50 μAh .

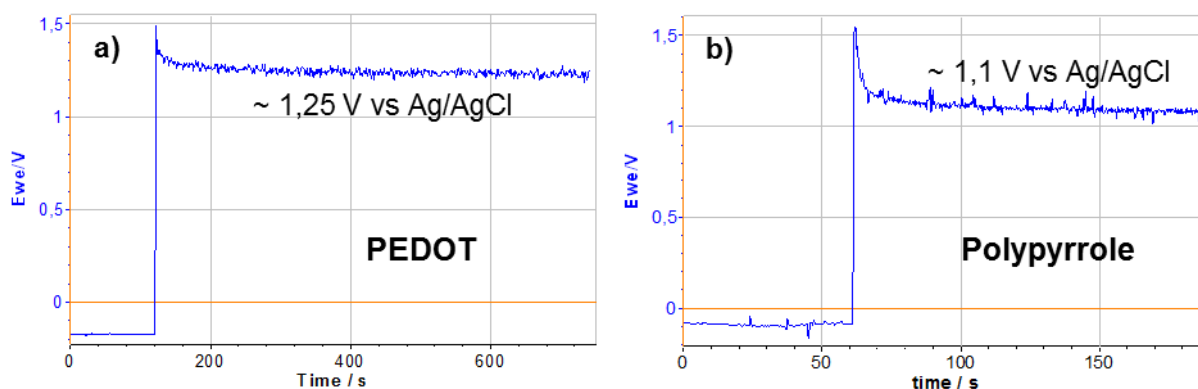


Figure 135 : Evolution du potentiel de l'électrode par rapport à la référence Ag/AgCl au cours de l'électropolymérisation du PEDOT (a) et du polypyrrole (b).

Dans le cas du PEDOT, le dépôt s'accompagne d'une modification de la couleur de l'électrode qui devient bleue, avec une coloration de plus en foncée lorsque la capacité imposée augmente. Ceci est illustré sur la Figure 136 où les images MEB correspondantes sont également représentées. Dans tous les cas, le PEDOT est bien visible sur les nanofils de silicium et semble s'être déposé de façon conforme tout autour du diamètre. Pour le premier échantillon où la capacité imposée était la plus faible (5 μAh), c'est-à-dire où le temps de dépôt était le plus court, le diamètre moyen des nanofils est d'environ 200 nm. En laissant l'électropolymérisation se poursuivre plus longtemps, une augmentation de ce diamètre moyen est observée, ce qui prouve que le polymère continue de s'accumuler autour des nanofils au cours du temps. Il est respectivement de 350 nm, 600 nm, et 800 nm pour les capacités de 10, 20 et 50 μAh . On remarque par ailleurs que le dépôt n'est pas parfaitement uniforme mais se présente sous la forme d'une agglomération de grosses particules de PEDOT, ce qui correspond également à ce qui avait été observé par Yao *et al.*⁸ sur des nanofils de silicium.

⁹ Dian, J., Kone, M., Broncová, G., Krondák, M. & Matolinová, I. Electrochemical Fabrication and Characterization of Porous Silicon / Polypyrrole Composites and Chemical Sensing of Organic Vapors. *Int. J. Electrochem. Sci.* **8**, 1559–1572 (2013).

¹⁰ Harraz, F. a., Salem, M. S., Sakka, T. & Ogata, Y. H. Hybrid nanostructure of polypyrrole and porous silicon prepared by galvanostatic technique. *Electrochim. Acta* **53**, 3734–3740 (2008).

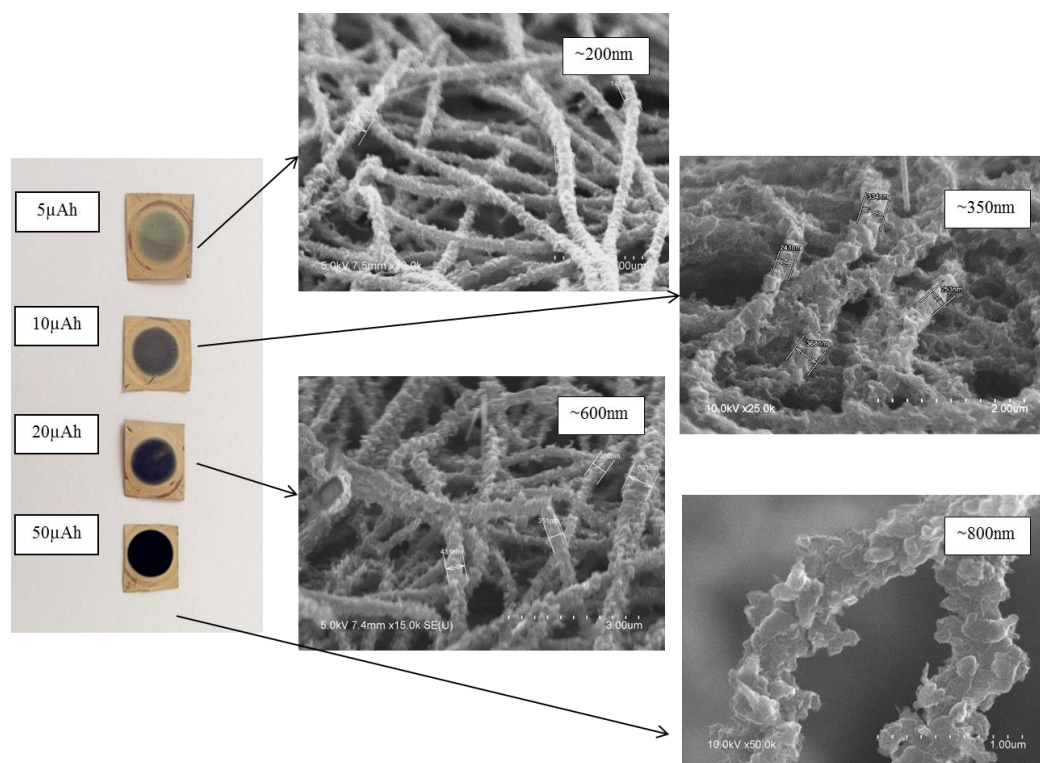


Figure 136 : Photos des électrodes après les dépôts de PEDOT à différentes capacités et images MEB correspondantes

Dans le cas du polypyrrole, une morphologie similaire est observée, avec des dépôts conformes autour des nanofils mais une surface rugueuse qui prouve que le polymère s'accumule sous forme de billes le long des nanofils. Les diamètres de nanofils observés sont cependant moins importants que dans le cas du PEDOT (100, 120 et 150 nm), malgré des capacités fixées identiques (respectivement 5, 10 et 20 μAh).

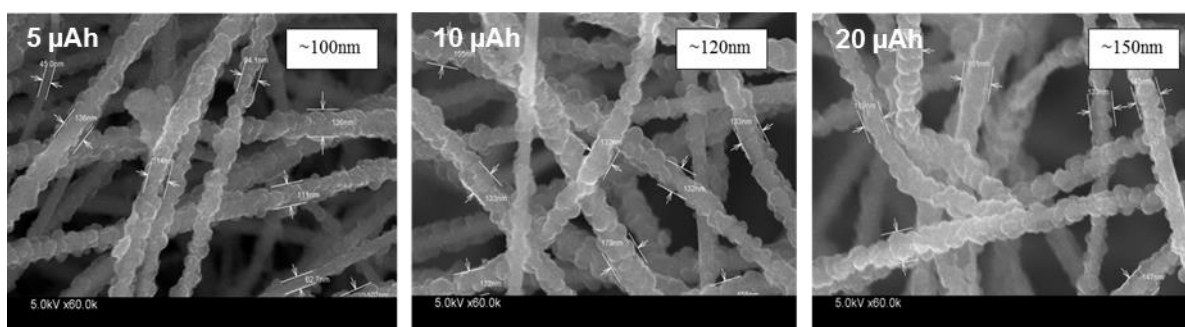


Figure 137 : Images MEB des électrodes de nanofils de silicium après dépôt du polypyrrole par électropolymérisation

Dip coating

Le dernier polymère testé est le PMMA qui présente des groupements esters susceptibles de former des liaisons hydrogène avec les groupes hydroxyles présents en surface du silicium. Ce n'est pas un polymère conducteur et il ne peut pas être synthétisé par électropolymérisation. La méthode de dépôt utilisée est donc dans ce cas une simple immersion dans une solution contenant le polymère : on parle alors de « dip-coating ». Le solvant utilisé pour solubiliser le PMMA est le dichlorométhane qui est un solvant efficace de nombreux produits organiques.

Deux paramètres ont été variés afin de contrôler la quantité de PMMA déposée sur l'électrode. Il s'agit de la concentration en polymère de la solution et du temps d'imprégnation. Trois solutions de PMMA d'un volume de 20 mL ont été préparées en dissolvant des quantités de polymère de 0,1 g, 0,4 g et 0,8 g. Les temps d'imprégnation varient entre 10 minutes et 19 h. L'électrode est d'abord pesée à la microbalance avant l'immersion dans la solution de polymère, puis, après le temps d'immersion indiqué, l'électrode est retirée de la solution et séchée à l'air libre pour laisser évaporer le solvant qui est très volatile. On peut noter qu'en raison de la volatilité du solvant, il faut prendre soin de bien couvrir le flacon dans lequel se déroule l'immersion afin d'éviter toute évaporation qui entraînerait une augmentation de la concentration de PMMA en cours de dépôt. L'électrode est ensuite à nouveau pesée après le dépôt du polymère par dip coating. Le Tableau 10 présente plusieurs exemples de gains de masses obtenus entre l'électrode de départ et l'électrode recouverte de PMMA, pour des électrodes de surface équivalentes. On peut voir qu'un gain de masse allant de 0,06 mg à 0,71 mg. Ce gain de masse est par ailleurs d'autant plus important que le temps d'imprégnation est long donc il y a une accumulation de polymère sur l'électrode au cours du temps.

Gain de masse	10 min	1h	19h
0,1 g PMMA/20 mL DCM	0,06 mg	0,07 mg	/
0,4 g PMMA/20 mL DCM	/	0,09 mg	0,19 mg
0,8 g PMMA/20 mL DCM	/	0,26 mg	0,71 mg

Tableau 10 : Gains de masse obtenus après immersion dans la solution de polymère puis séchage. Influence de la concentration de la solution et du temps d'imprégnation.

Les électrodes ont été observées par microscopie électronique à balayage après le dépôt du PMMA. Des exemples d'images obtenues pour différentes conditions de dépôt sont présentés sur la Figure 138. Ces trois images correspondent aux trois conditions encadrées dans le Tableau 10. Pour l'immersion de 19h dans la solution contenant 0,4 g de PMMA (conditions de dépôt qui correspondent à un gain en masse de 0,19 mg), les nanofils sont complètement englobés dans une matrice de polymère qui semble assez dense. Une morphologie similaire est observée pour les deux autres échantillons, avec une couche de polymère qui semble néanmoins beaucoup moins dense.

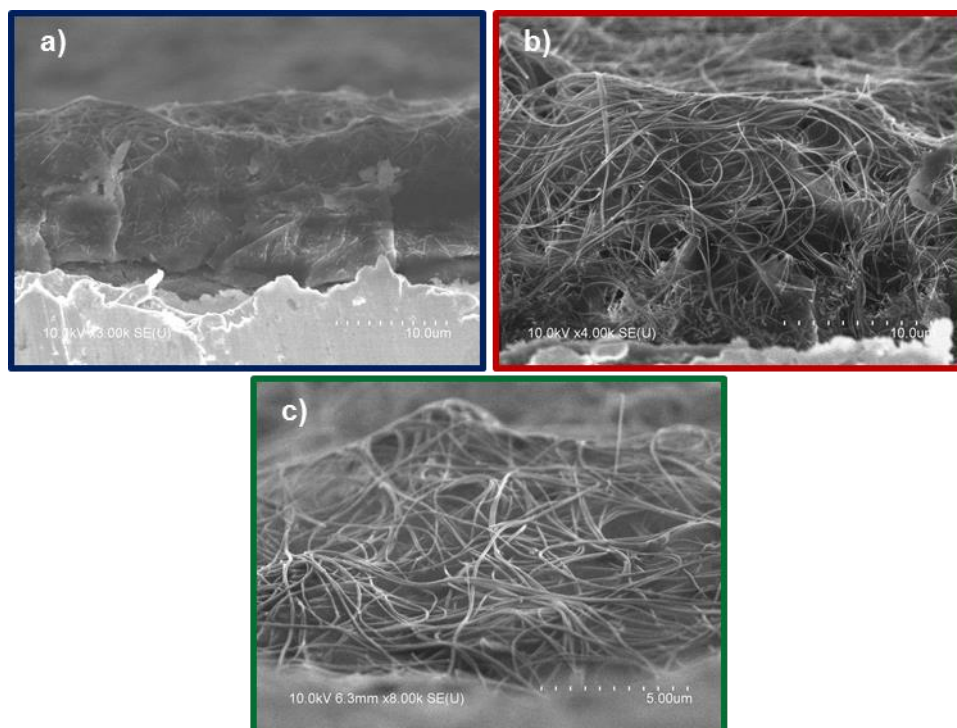


Figure 138 : Image MEB d'électrodes de nanofils de silicium recouverts de PMMA. (a) Immersion de 19h dans une solution avec 0,4 g de PMMA. (b) Immersion de 1h dans une solution avec 0,4 g de PMMA. (c) Immersion de 10min dans une solution avec 0,1 g de PMMA.

V.1.2.2 Performances électrochimiques des électrodes de nanofils de silicium avec revêtement polymère

Les électrodes ainsi préparées ont été cyclées en demi-cellule, face à du lithium métallique et les performances sont comparées avec une électrode standard de nanofils de silicium cyclée dans les mêmes conditions. Les électrodes ont donc d'abord subi deux cycles à régime lent (C/20), puis la suite du cyclage est effectuée avec un régime de 1C. L'électrolyte utilisé pour le cyclage est l'électrolyte LP30 contenant l'additif FEC.

Les valeurs du rendement coulombique au premier cycle sont reportées dans le Tableau 11 pour les différents échantillons de nanofils de silicium avec un revêtement polymère. Aucun des revêtements polymères étudiés ne permet malheureusement d'amélioration du rendement coulombique au premier cycle par rapport à une électrode de nanofils de silicium standards (dont le rendement au premier cycle est compris entre 75 % et 80 % en présence de l'électrolyte LP30 + FEC). Des valeurs similaires sont obtenues pour les nanofils recouverts de polypyrrole. Dans le cas des nanofils recouverts de PEDOT, une diminution du rendement est même observée lorsque l'épaisseur du revêtement augmente avec un minimum de 43 % obtenu pour le revêtement obtenu en imposant une capacité de 50 μ Ah lors de l'électrodépôt. Les courbes capacité-potentiel de ces premiers cycles sont représentées sur la Figure 139 ci-dessous, avec les exemples des dépôts limités à 5 μ Ah et 50 μ Ah. Deux plateaux de potentiels sont présents en début de lithiation, vers 1,1 V et 0,65 V lors de la première lithiation des nanofils recouverts de PEDOT. Leur importance augmente lorsque la quantité de PEDOT déposée augmente donc il s'agit probablement d'une réaction électrochimique impliquant le polymère.

Revêtement polymère	Rendement 1 ^{er} cycle
PEDOT	5 μAh 60 %
	10 μ Ah 59 %
	20 μ Ah 55 %
	50 μ Ah 43 %
Polypyrrole	5 μ Ah 79 %
	10 μ Ah 75 %
	20 μAh 75 %
PMMA	0,4 g / 1 h 38 %
	0,1 g / 10 min 73 %

Tableau 11 : Rendement coulombique au premier cycle pour les différentes électrodes de nanofils de silicium avec revêtement polymère. La colonne du milieu correspond aux conditions de dépôt du polymère.

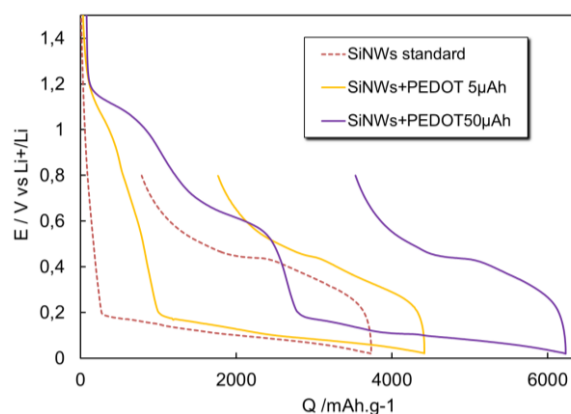


Figure 139 : Premier cycle galvanostatique à C/20 pour des électrodes de nanofils de silicium recouvertes ou non de PEDOT cyclées face à du Li métallique.

Pour chaque polymère étudié, l'un des échantillons est ensuite cyclé à 1C, entre 20 mV et 0,8 V. Les évolutions de la capacité, du rendement coulombique et de la capacité irréversible cumulée sont représentées sur la Figure 140 pour les 200 premiers cycles. Il faut noter que c'est la masse de silicium de l'électrode et non la masse de silicium+polymère qui est considérée ici pour le calcul de la capacité spécifique. Concernant l'évolution de la capacité, on peut remarquer que les valeurs de capacités sont plus élevées dans le cas des nanofils recouverts de polypyrrole où des valeurs proches de la capacité théorique du silicium sont obtenues à 1C au début du cyclage. Dans le cas des nanofils recouverts de PEDOT, au contraire, la capacité délivrée au début du cyclage est de seulement 1500 mAh.g⁻¹. Cette capacité augmente cependant pendant les 50 premiers cycles pour finalement rejoindre les valeurs de capacité obtenues avec l'électrode sans revêtement. Cette augmentation de capacité au début du cyclage signifie qu'une partie du matériau actif n'était pas accessible au début du cyclage et le devient progressivement. Ceci pourrait être expliqué par la large épaisseur du dépôt qui retarderait la diffusion des ions Li⁺ jusqu'au cœur des nanofils. Il faut toutefois noter que malgré ces petites différences dans la valeur de la capacité, cette dernière décroît de façon régulière et selon la même pente pour tous les échantillons. Ce n'est donc pas sur l'évolution de la capacité que l'influence des revêtements polymère est la plus notable.

Concernant l'évolution du rendement coulombique (Figure 140b), pour les nanofils recouverts des polymères conducteurs (PEDOT et Polypyrrole) les valeurs en début de cyclage sont très proches

de celles des nanofils de silicium sans revêtement. C'est à partir du cycle 50 dans le cas du polypyrrole et de 100 cycles dans le cas du PEDOT qu'un effet positif du revêtement polymère est constaté, avec des rendements coulombiques qui deviennent alors légèrement supérieurs pour les cyclages des nanofils recouverts de polymère. Au bout de 200 cycles, ce rendement est de 99,6 % dans le cas des nanofils avec revêtement PEDOT et polypyrrole tandis qu'il est de 99,5 % dans le cas des nanofils standards. L'amélioration reste donc peu significative. Ceci se traduit par des courbes de capacité irréversible cumulée quasiment superposées (cf. Figure 140c). L'amélioration du rendement coulombique constatée après 100 cycles dans le cas du PEDOT entraîne effectivement une légère inflexion dans l'augmentation de la capacité irréversible cumulée. L'effet de l'amélioration du rendement dans le cas du polypyrrole n'est en revanche pas constaté sur les courbes de capacité irréversible car la capacité délivrée par cette électrode est plus élevée. Même si le rendement est un peu meilleur, la valeur de la capacité irréversible reste donc similaire. En revanche, le cas du revêtement en PMMA présente un intérêt un peu plus marqué. Le rendement coulombique atteint des valeurs très élevées de 99,6 % dès le 5^{ème} cycle (soit le 3^{ème} cycle effectué à 1C). La présence de cette couche de polymère a donc permis de mieux protéger l'électrode et de limiter la dégradation de l'électrolyte au début du cyclage. En conséquence, la capacité irréversible cumulée reste inférieure à celle de tous les autres échantillons pour les 150 cycles effectués avec cette électrode.

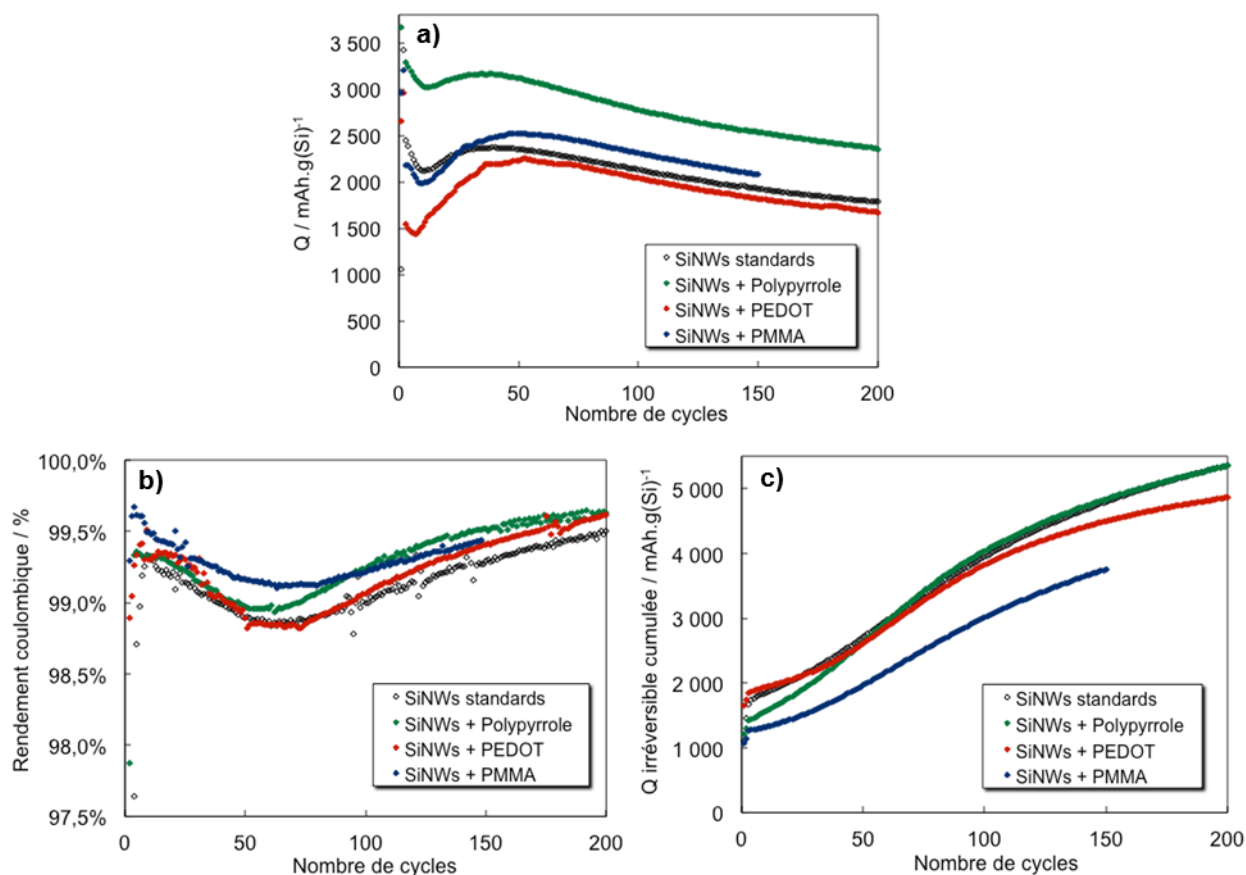


Figure 140 : Cyclage à 1C entre 20 mV et 0,8 V des électrodes de nanofils de silicium avec et sans revêtement polymère face à du Li métallique. Evolution de la capacité (a), du rendement coulombique (b) et de la capacité irréversible cumulée (c) en fonction du nombre de cycles.

L'utilisation de revêtements en polymère sur les électrodes de nanofils de silicium a permis des améliorations sensibles de la réversibilité du cyclage mais qui n'interviennent qu'après un grand nombre de cycles. La capacité irréversible aux premiers cycles demeure très élevée dans tous les cas,

même si on peut noter qu'elle reste un peu plus faible dans le cas de l'électrode recouverte de PMMA grâce à un rendement coulombique de 99,6 % atteint dès le cycle 5. Cependant, même dans ce cas la capacité irréversible cumulée atteinte après 150 cycles atteint la valeur théorique de la capacité des électrodes de silicium. On comprend alors que la réversibilité du cyclage de ces électrodes est encore insuffisante pour envisager une utilisation en cellule complète et qu'il est nécessaire de trouver de nouvelles solutions pour améliorer le rendement coulombique, ce qui est l'objet du paragraphe suivant.

V.1.3 Prélithiation de électrodes de nanofils de silicium

Malgré les améliorations significatives qui ont pu être apportées par rapport au cyclage standard des nanofils de silicium présenté en début de Chapitre 4, la réversibilité du cyclage reste à ce stade insuffisante pour espérer de bonnes performances en cellule complète. Il est donc nécessaire d'encore améliorer le rendement coulombique. Nous avons vu que la formation d'une SEI artificielle *ex situ* avec des polymères n'avait pas eu les effets attendus. Le Chapitre 3 a pourtant montré qu'une fois une couche dense de SEI formée autour des nanofils, le cyclage présentait une meilleure stabilité, avec des rendements coulombiques supérieurs à 99,5 %. L'idée de former une SEI *ex situ* avant de commencer le cyclage reste donc potentiellement intéressante. Une nouvelle approche a donc été abordée dans cette optique, en formant une SEI à partir d'une réduction de l'électrolyte, tout comme ce qui se passe lors du cyclage de la batterie. Cependant, la réduction se produit cette fois-ci non pas en imposant un courant négatif entre les deux électrodes, mais en créant un contact direct entre les nanofils de silicium et le lithium, en présence d'électrolyte. Un tel procédé a déjà été rapporté dans la littérature pour des électrodes à base de nanofils de silicium¹¹ en vue d'une utilisation face à des électrodes positives non lithiées (dans les batteries Li-S notamment), ou plus récemment sur des électrodes de nanotubes de carbone recouverts de silicium¹².

Cette mise en contact est effectuée en boîte à gants, avant le montage de la batterie conformément au schéma de la Figure 141. L'électrode de nanofils de silicium est pressée entre deux feuilles de lithium, après avoir pris soin de déposer une goutte d'électrolyte à sa surface pour permettre la conduction des ions lithium. L'électrolyte utilisé pour tous ces tests est un électrolyte de type LP30 + VC 2wt%. Un électrolyte contenant cet additif est utilisé car la présence du groupe vinyle est susceptible de permettre une polymérisation une fois la réduction amorcée. Une première tentative a été effectuée en déposant simplement l'électrode sur une feuille de lithium mouillée d'électrolyte mais le contact n'était pas suffisant pour permettre la prélithiation. Le pressage de l'électrode entre les deux feuilles de lithium s'est avéré nécessaire.

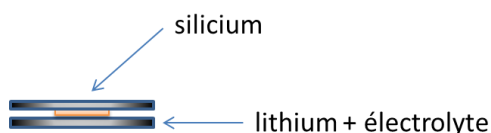


Figure 141 : schéma descriptif de la prélithiation des électrodes de silicium

Un changement de coloration de l'électrode est observé après ce contact, de la couleur brune initiale vers une coloration gris foncé, caractéristique des alliages Li_xSi . De plus, en montant des piles

¹¹ Liu, N., Hu, L., McDowell, M. T., Jackson, A. & Cui, Y. Prelithiated silicon nanowires as an anode for lithium ion batteries. *ACS Nano* **5**, 6487–93 (2011).

¹² Forney, M. W., Ganter, M. J., Staub, J. W., Ridgley, R. D. & Landi, B. J. Prelithiation of silicon-carbon nanotube anodes for lithium ion batteries by stabilized lithium metal powder (SLMP). *Nano Lett.* **13**, 4158–63 (2013).

boutons avec ces échantillons préliithiés, la tension de cellule est aux alentours de 0,4V, ce qui est nettement inférieur aux cellules standards dont la tension nominale après montage est d'environ 3 V. On se trouve alors dans l'hystérésis d'un cycle charge/décharge, c'est-à-dire entre 0,2 V et 0,5 V pour une demi-cellule au nano-silicium. Il semble donc que l'électrode a été partiellement préliithiée par diffusion du lithium entre les deux électrodes.

Afin de s'assurer du taux de préliithiation, les électrodes préliithiées sont montées en pile bouton face à du lithium métallique et oxydées en imposant un courant positif de C/5. Un exemple de la courbe obtenue pour une préliithiation de 1h est représentée sur la Figure 142. Une déliithiation de l'électrode est alors observée, avec un plateau à environ 0,45 V qui correspond au plateau de désinsertion du lithium pour une électrode de silicium.

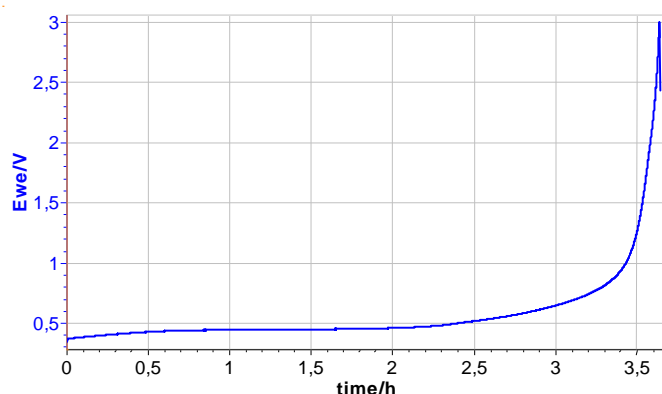


Figure 142 : oxydation à C/5 d'une électrode de nanofil de silicium préliithiée pendant 1h en présence de l'électrolyte LP30 + VC 2wt% puis montée en pile bouton face à du lithium métallique

Plusieurs temps de préliithiation ont alors été testés, et le taux de préliithiation a été évalué, en lançant le cyclage immédiatement d'une part, et en laissant un temps de repos (OCV) de deux jours après le montage de la cellule d'autre part. Les résultats sont présentés sur la Figure 142 ci-dessous. On constate bien dans tous les cas une diminution de la capacité déliithiée lorsqu'une étape d'OCV est imposée à la cellule avant le cyclage. Pour une préliithiation d'une heure par exemple, la capacité initialement incorporée dans le silicium est de 2600 mAh.g^{-1} tandis qu'elle est de 2200 mAh.g^{-1} après les deux jours d'OCV. Cela signifie qu'au fil du temps, le silicium préliithié réduit l'électrolyte, provoquant par la même une déliithiation de l'alliage. Ces électrodes préliithiées présentent alors un réservoir vide qui est égal à la différence entre la capacité théorique du matériau et la capacité préliithiée, soit par exemple environ 1300 mAh.g^{-1} dans le cas de l'électrode préliithiée 1h puis laissée en OCV pendant 2 jours. En plus de cette capacité « disponible », les électrodes préliithiées possèdent un réservoir de lithium qui peut permettre de compenser les pertes irréversibles de lithium piégés dans la SEI pendant le cyclage.

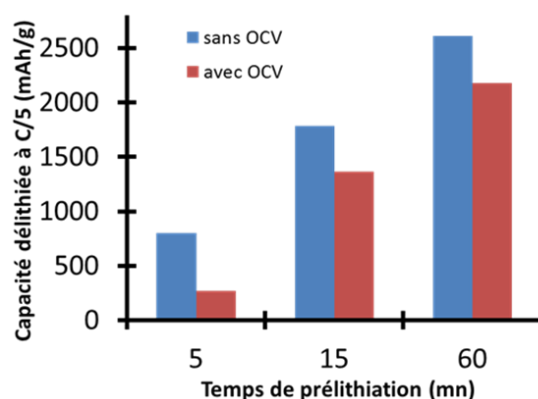


Figure 143 : Capacité des électrodes pré-lithiées en présence d'électrolyte LP30 + VC 2wt% en fonction du temps de contact avec le lithium et de l'existence ou non d'un temps d'OCV avant le lancement de la batterie

Il faut noter que le lithium présent dans l'électrode contribue de façon non négligeable à augmenter sa masse. Or c'est la masse totale du matériau d'électrode et pas uniquement la masse de silicium qui doit être prise en compte pour déterminer la capacité spécifique des électrodes. L'évolution de la capacité spécifique par gramme de matériau d'électrode négative (Li_xSi) est ainsi présentée dans le graphe de la Figure 144 en fonction du taux de pré-lithiation. Un taux de pré-lithiation de 100 % correspond à une insertion maximale de lithium dans le silicium (formation de $\text{Li}_{3.75}\text{Si}$). On voit ainsi que la pré-lithiation entraîne une diminution de la capacité spécifique de l'électrode. Par exemple, une électrode de silicium pré-lithiée 15 min (taux de pré-lithiation d'environ 50 %) et cyclée à une capacité de $1500 \text{ mAh} \cdot (\text{g}_{\text{Si}})^{-1}$ sera finalement cyclée à une capacité de $1020 \text{ mAh} \cdot (\text{g}_{\text{Li}_x\text{Si}})^{-1}$.

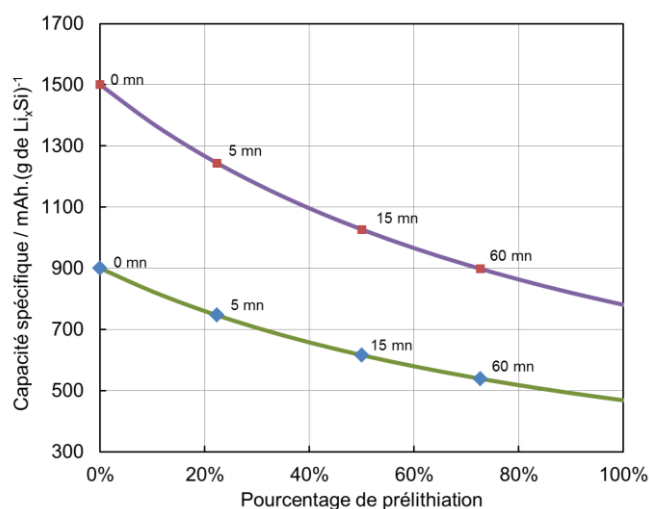


Figure 144 : Diminution de la capacité spécifique de l'électrode en fonction du taux de pré-lithiation.

Des électrodes pré-lithiées ont ensuite été cyclées face à du lithium métallique, toujours dans l'électrolyte LP30 + VC 2wt%. Ce cyclage est effectué après un OCV de deux jours et avec une capacité fixée, à la fois en lithiation et en délithiation, afin de simuler le comportement face à une électrode positive contenant une quantité fixe de lithium. Cette capacité a été fixée à une valeur de $900 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, déjà utilisée dans le Chapitre 4 pour des électrodes non pré-lithiées. Etant donné que c'est la capacité qui est fixée lors de la lithiation et de la délithiation, les potentiels maximaux et minimaux varient au cours du cyclage. Leur évolution est présentée sur la Figure 145a) pour les électrodes pré-lithiées 5, 15 et 60 minutes. Un décalage des deux bornes de potentiel vers le haut est observé dans les trois cas, ce qui signifie que le cyclage fait intervenir des alliages de plus en plus pauvres en

lithium pour atteindre les 900 mAh.g^{-1} et donc que la réserve de lithium créée lors de la pré lithiation est progressivement consommée. Pendant cette phase du cyclage, la capacité imposée peut être atteinte aussi bien en réduction qu'en oxydation donc le rendement coulombique est égal à 100 % (cf. Figure 145b) et la capacité irréversible cumulée reste nulle (cf. Figure 145c). Ensuite, lorsque le potentiel maximum de 0,8 V est atteint lors de la délithiation pour atteindre les 900 mAh.g^{-1} , cela signifie que toute la réserve de lithium a été consommée et que l'électrode de silicium ne contient plus de lithium à la fin de l'oxydation. Cette étape s'accompagne d'une diminution du potentiel de fin de réduction. On se retrouve alors dans la même configuration que pour une électrode non pré lithiée, avec une lithiation à 900 mAh.g^{-1} qui reste possible en allant jusqu'à des potentiels de plus en plus bas. Le rendement coulombique est alors inférieur à 100 % puisque c'est la limite de potentiel de 0,8 V qui impose la fin de la délithiation avant d'avoir atteint les 900 mAh.g^{-1} . On retrouve cependant à partir de ce stade un rendement équivalent à celui obtenu pour le cyclage d'une électrode non pré lithiée, comme présenté sur la Figure 145b).

Pour un temps de pré lithiation court, de 5 minutes, la capacité restituée par l'électrode après deux jours d'OCV est inférieure à 300 mAh.g^{-1} (cf. Figure 143). L'électrode dispose donc d'une faible réserve de lithium et le potentiel de fin d'oxydation de 0,8 V est rapidement atteint, après seulement 3 cycles. Ce temps de pré lithiation permet une légère diminution de la capacité irréversible cumulée mais elle n'est pas suffisante. Lorsque le temps de pré lithiation augmente, la première phase du cyclage avec un rendement de 100 % est prolongée jusqu'à respectivement 180 et 340 cycles pour les électrodes pré lithiées 15 et 60 minutes, ce qui constituent des plages intéressantes de cyclage sans capacité irréversible. Seuls 500 cycles sont présentés ici (180 pour l'électrode pré lithiée 5min) mais étant donnée la stabilité du potentiel de fin de lithiation ($>100 \text{ mV}$) et le bon rendement coulombique, on peut raisonnablement s'attendre à une durée de vie au moins équivalente à celle obtenue pour l'électrode non pré lithiée, c'est-à-dire supérieure à 2000 cycles. De plus, on peut voir sur le graphe de la Figure 145c) que la capacité irréversible cumulée est considérablement réduite grâce à la pré lithiation. Après 500 cycles, elle atteint des valeurs de 880 et 500 mAh.g^{-1} pour les électrodes pré lithiées respectivement 15 min et 60 min. Au bout du même nombre de cycles, l'électrode non pré lithiée présentait une capacité irréversible cumulée beaucoup plus élevée de 2450 mAh.g^{-1} .

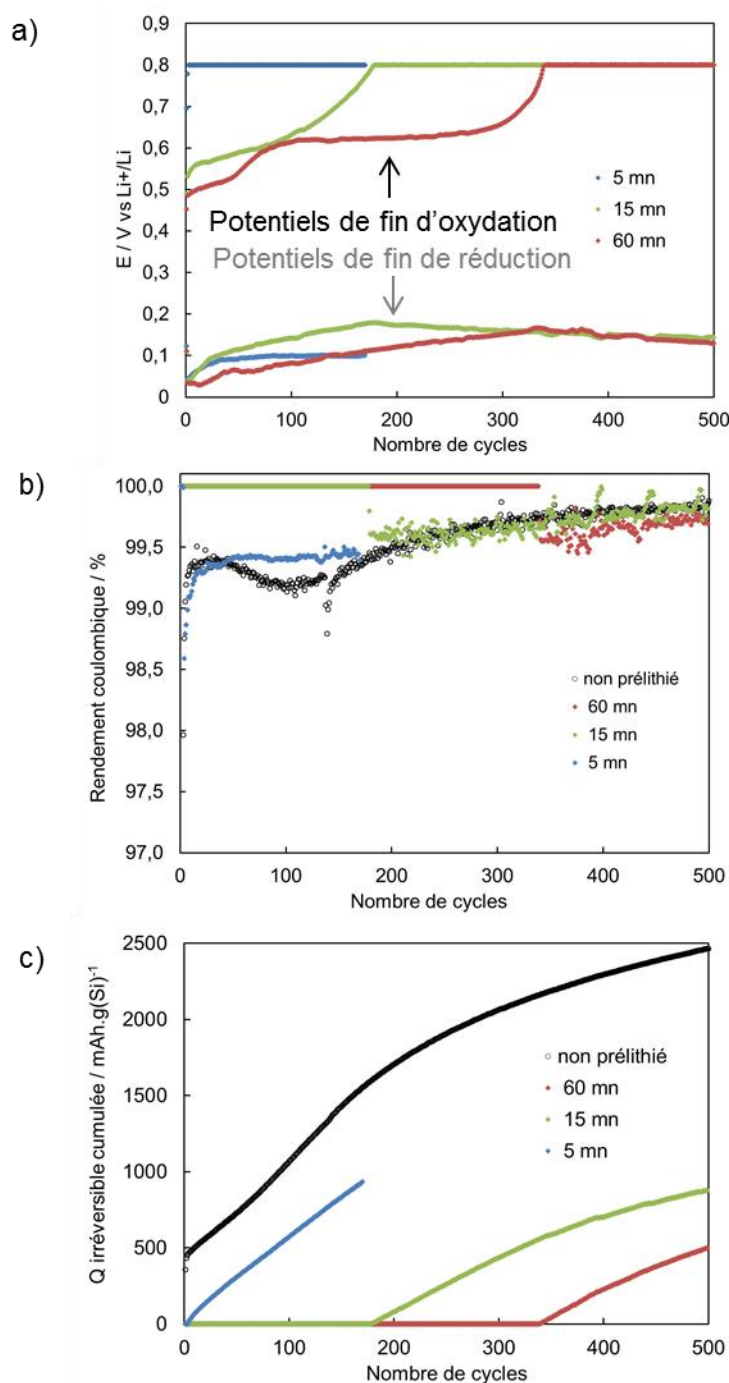


Figure 145 : Evolution des potentiels de coupure (a), des rendements coulombiques (b) et des capacités irréversibles cumulées lors du cyclage d'électrodes de nanofils de silicium pré lithiées en présence de LP30 + VC 2wt%. Cyclage effectué face à Li à 1C, en limitant la capacité à 900 mAh.g^{-1} pour la lithiation et la délithiation. Les potentiels limites imposés sont de 20 mV et 0,8 V.

La pré lithiation des électrodes a permis de réduire considérablement la capacité irréversible du cyclage grâce à l'obtention d'un rendement coulombique de 100 % pendant les premières centaines de cycles, et ceci sans répercussion notable sur la durée de vie de l'électrode. Cette méthode paraît donc prometteuse en vue de l'utilisation des électrodes de nanofils de silicium dans une cellule complète. Ce point sera abordé dans la dernière partie de cette thèse.

V.2 Augmentation de la capacité surfacique

Un des inconvénients des électrodes de nanofils de silicium, et plus généralement des électrodes de silicium nanostructurées, est que ces dernières présentent généralement une structure très poreuse, avec une quantité surfacique de matériau limitée. Cette porosité élevée est probablement bénéfique pour la durée de vie de la batterie car elle permet de faciliter l'expansion du silicium lors de l'insertion du lithium dans la structure. Cependant, cela implique un faible grammage de silicium sur la surface de l'électrode, et donc une faible valeur de capacité surfacique, typiquement comprise entre 0,2 et 0,9 mAh.cm⁻² pour les cyclages précédemment présentés dans ce manuscrit. Or, les meilleures électrodes de graphite commerciales actuelles (comme celle la Panasonic NCR18650 PF) possèdent une capacité surfacique d'environ 4 mAh.cm⁻² grâce à l'utilisation de dépôts épais de l'ordre de 50 µm.

Ainsi, le faible grammage de ces électrodes nanostructurées fait que l'on perd finalement le bénéfice de l'utilisation d'un matériau de grande capacité gravimétrique. Le graphe ci-dessous, obtenu grâce à l'utilisation du calculateur BatPac introduit dans le Chapitre 1, montre en effet le gain en énergie que l'on peut obtenir en remplaçant l'électrode de graphite par une électrode de silicium, en fonction de la capacité surfacique de cette électrode de silicium. On constate qu'il est nécessaire d'avoir une capacité surfacique au moins supérieure à 2 mAh.cm⁻² pour redevenir compétitif par rapport à une électrode de graphite commerciale. Or les nanofils de silicium standards utilisés jusqu'à maintenant présentent une capacité nettement inférieure (environ 0,8-0,9 mAh.cm⁻²).

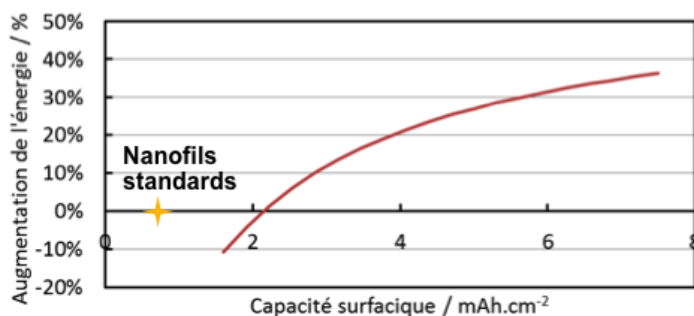


Figure 146 : Augmentation de l'énergie volumique d'une cellule Li-ion en remplaçant l'électrode de graphite par une électrode de silicium. Influence de la capacité surfacique de l'électrode de silicium utilisée.

Pour augmenter la quantité de silicium déposée sur l'électrode, la première approche consiste à augmenter le diamètre des nanofils. Ceci est possible, comme présenté dans la partie II.1.3, en augmentant l'épaisseur du film mince de catalyseur. Cependant, une augmentation trop importante du diamètre diminue la tenue de la capacité à fort régime car la diffusion du lithium se fait plus difficilement jusqu'au cœur du nanofil¹³. Par ailleurs, il a été montré qu'il existait une valeur critique du diamètre (entre 240 nm et 360 nm pour des nanofils cristallins) au-delà de laquelle l'expansion volumique provoque une cassure des nanofils¹⁴. Or, pour atteindre la capacité surfacique des électrodes de graphite, des diamètres de l'ordre de 300 nm seraient nécessaires¹⁴, ce qui diminuerait fortement les performances électrochimiques des électrodes.

¹³ Gohier, A., Laïk, B., Pereira-Ramos, J.-P., Cojocaru, C. S. & Tran-Van, P. Influence of the diameter distribution on the rate capability of silicon nanowires for lithium-ion batteries. *J. Power Sources* **203**, 135–139 (2012).

¹⁴ Lee, S. W., McDowell, M. T., Berla, L. A., Nix, W. D. & Cui, Y. Fracture of crystalline silicon nanopillars during electrochemical lithium insertion. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **109**, 4080–5 (2012).

Une autre approche a donc été abordée lors de cette thèse afin d'augmenter la quantité de silicium déposée. Une structure plus dense à base de nano-arbres de silicium est ainsi proposée afin d'augmenter le grammage de silicium, tout en conservant les avantages des nanofils fins synthétisés précédemment, c'est-à-dire un contact direct avec le collecteur de courant pour assurer la conduction électronique sans ajout d'additif, et des diamètres suffisamment fins pour accommoder les variations de volume sans craquer et pour assurer de courts chemins de diffusion du lithium. Une structure similaire a récemment été reportée par Thissandier *et al.*¹⁵ mais en vue d'une utilisation en tant qu'électrode de supercondensateur.

V.2.1 Synthèse des électrodes de nano-arbres de silicium

La synthèse des nano-arbres de silicium est effectuée grâce à un procédé CVD en deux étapes. Le procédé est résumé sur la Figure 147a) ci-dessous. La première étape est similaire à celle utilisée jusqu'à maintenant pour faire croître les nanofils, c'est-à-dire qu'un film mince de catalyseur d'or est déposé sur le collecteur de courant en inox par évaporation e-beam. Ce film d'or va ensuite démouiller pour catalyser l'adsorption du silicium et mener à la croissance des nanofils. Une image MEB des nanofils synthétisés à l'issue de cette première étape est présentée sur la Figure 147b). Comme évoqué précédemment, leur diamètre moyen dépend de l'épaisseur de la couche de catalyseur déposée sur le collecteur de courant et leur longueur dépend du temps de croissance. Les diamètres de ces nanofils sont typiquement compris entre 10 et 250 nm pour une épaisseur de catalyseur inférieure à 10 nm, et leur longueur est de quelques dizaines de micromètres. Ces premiers nanofils vont constituer le tronc des nano-arbres de silicium.

La deuxième étape consiste ensuite à redéposer une seconde couche de catalyseur d'or sur l'électrode de nanofils précédemment synthétisée. L'épaisseur de cette seconde couche est également comprise entre 3 nm et 10 nm. Un démouillage se produit alors dans le réacteur CVD le long et à la base des nanofils et mène à la formation des branches secondaires des nano-arbres de silicium, comme mis en évidence sur l'image MEB de la Figure 147c). Par ailleurs, la goutte de catalyseur d'or étant toujours présente à l'extrémité des premiers nanofils, leur croissance se poursuit également pendant le second procédé CVD.

¹⁵ Thissandier, F., Gentile, P., Brousse, T., Bidan, G. & Sadki, S. Are tomorrow's micro-supercapacitors hidden in a forest of silicon nanotrees? *J. Power Sources* **269**, 740–746 (2014).

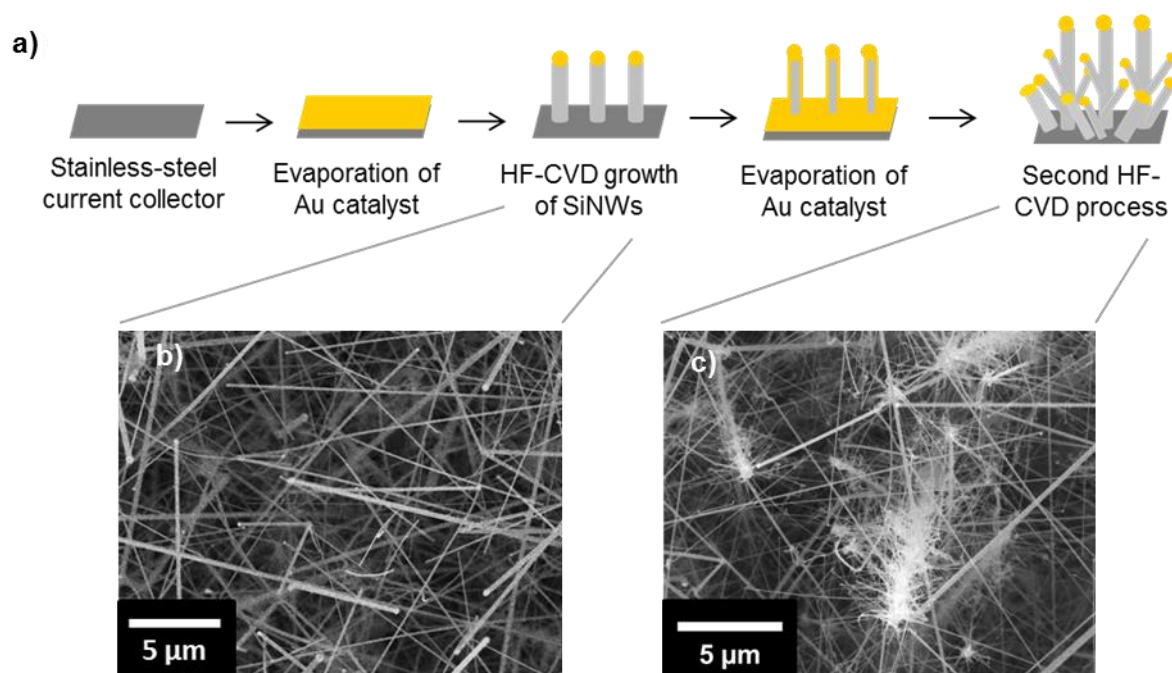


Figure 147 : (a) Schéma descriptif du processus de croissance des électrodes de nano-arbre de silicium. Images MEB (b) des nanofils de silicium à l'issue de la première étape (pour une épaisseur de catalyseur de 10 nm) et (c) des nano-arbres de silicium obtenus à l'issue de la deuxième étape.

Le grammage des électrodes de silicium est fortement lié au temps de croissance et à l'épaisseur des couches minces de catalyseur déposées sur le substrat lors des deux étapes de la croissance. Plusieurs échantillons ont donc été préparés en faisant varier ces deux paramètres. Les temps de croissance utilisés pour chaque étape varient entre 20 et 30 minutes tandis que les épaisseurs de catalyseur varient entre 3 et 10 nm. Trois échantillons sont ainsi présentés dans le Tableau 12, avec les grammages en silicium et les épaisseurs d'électrode correspondants. Pour l'échantillon n°1, une épaisseur de catalyseur de 3 nm et un temps de croissance de 20 minutes sont utilisés pour les deux étapes de la croissance, ce qui mène à un grammage en silicium de $0,56 \text{ mg.cm}^{-2}$. Pour le deuxième et le troisième échantillon, la première étape est modifiée, avec un temps de croissance un peu plus long de 30 min et une épaisseur de catalyseur augmentée à 10 nm. Dans le cas de l'échantillon n°2, la seconde étape reste quant à elle identique, ce qui mène à une masse surfacique de silicium de $1,01 \text{ mg.cm}^{-2}$. Enfin pour l'échantillon n°3, la seconde étape est également modifiée, en utilisant une épaisseur de catalyseur de 10 nm. $2,47 \text{ mg.cm}^{-2}$ de silicium sont alors déposés sur la surface de l'électrode.

	Etape 1		Etape 2		Grammage de silicium	Epaisseur tapis de nano-arbres
	Epaisseur Au	Temps de croissance	Epaisseur Au (re-dépôt)	Temps de croissance		
	(nm)	(min)	(nm)	(min)	(mg cm ⁻²)	(μm)
Sample 1	3	20	3	20	0.56 ± 0,02	35
Sample 2	10	30	3	20	1.01 ± 0,02	70
Sample 3	10	30	10	20	2.47 ± 0,02	90

Tableau 12 : Paramètres de croissance utilisés et caractéristiques des trois échantillons de nano-arbres de silicium

Les images MEB de ces trois électrodes préparées sont présentées sur la Figure 148. On y distingue clairement la structure des nano-arbres, avec des nano-branches accrochées sur les premiers nanofils. Les trois échantillons sont schématisés sur la colonne de gauche où la partie rouge représente le silicium qui a été déposé à l'issue de la première étape de croissance et la partie bleue le silicium qui a été synthétisé durant la seconde étape.

L'épaisseur d'électrode a été évaluée d'après les images MEB de la tranche de l'échantillon (cf. Figure 148d-f) à environ 35 μm pour le premier échantillon, 70 μm pour l'échantillon 2, et 90 μm pour l'échantillon 3. Le fait que l'échantillon 1 présente une épaisseur plus faible peut s'expliquer par le temps de croissance total qui est de 40 minutes, au lieu de 50 minutes pour les deux autres échantillons et qui mène donc à des nanofils plus courts. Il faut noter que ces valeurs ne correspondent pas forcément à l'épaisseur de l'électrode telle qu'elle sera utilisée dans la batterie car le montage de la pile bouton entraîne nécessairement une compression des électrodes. Il n'est donc pas forcément pertinent d'utiliser cette épaisseur pour déterminer la masse volumique des électrodes. Les épaisseurs seront également déterminées par la suite à l'issue du premier cycle galvanostatique, ce qui est plus représentatif de l'épaisseur réelle de l'électrode lors de son utilisation.

Une différence de densité de nanofils est clairement visible entre la surface et la base de l'électrode, surtout pour l'échantillon n°3 (cf. Figure 148f). Les nanofils visibles en surface sont en effet les « troncs » formés durant la première étape, et dont la croissance s'est poursuivie lors de la seconde étape à cause de la présence de la gouttelette de catalyseur à l'extrémité. La partie de l'électrode à proximité du collecteur de courant est au contraire un mélange des troncs et branches des nano-arbres formés au cours des deux étapes CVD et présente donc une densité de nanofils beaucoup plus importante.

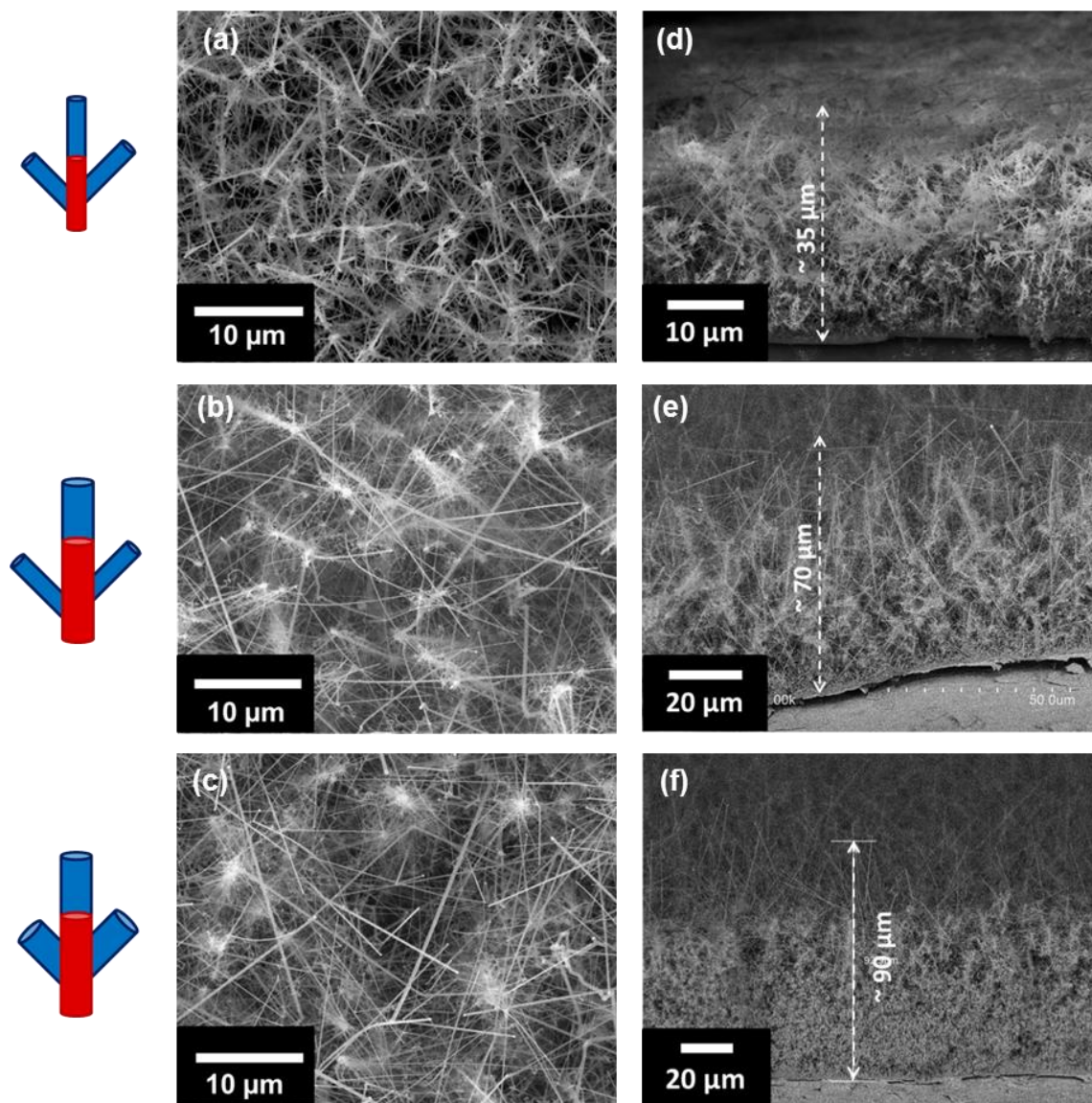


Figure 148 : Images MEB des électrodes de nano-arbres de silicium avec une vue du dessus (a,b,c) et une vue de la tranche (d,e,f). (a,d) : Echantillon 1 avec un loading de silicium de $0,56 \text{ mg.cm}^{-2}$; (b,e) : Echantillon 2 avec $1,01 \text{ mg.cm}^{-2}$ de Si ; et (c,f) : Echantillon 3 avec $2,47 \text{ mg.cm}^{-2}$ de Si.

Afin d'évaluer la masse volumique de silicium et la porosité des électrodes, la tranche de ces dernières a été observée au MEB à l'issue du premier cycle. Les épaisseurs d'électrode relevées pour les échantillons 1, 2 et 3 sont respectivement 13, 20 et 36 μm . Ces valeurs sont nettement inférieures à celles relevées juste après la synthèse des nanofils, ce qui est dû à l'écrasement de la surface lors du montage de la pile bouton. Il faut noter que malgré cet écrasement de l'électrode, des capacités proches de la valeur théorique du silicium peuvent être stockées par l'électrode donc la grande majorité des nanofils reste malgré tout bien connectée électroniquement au collecteur de courant. On peut déduire de ces épaisseurs d'électrodes la masse volumique de silicium qui est de $0,43 \text{ g.cm}^{-3}$ pour l'échantillon 1, de $0,51 \text{ g.cm}^{-3}$ pour l'échantillon 2, et de $0,69 \text{ g.cm}^{-3}$ pour l'échantillon 3. Il y a donc bien également une augmentation de la densité volumique de silicium déposée sur l'électrode en augmentant les épaisseurs de catalyseur. La porosité initiale des électrodes dans la batterie peut être déduite de ces données. Elle est respectivement de 83 %, 78 % et 71 % pour les échantillons 1, 2 et 3.

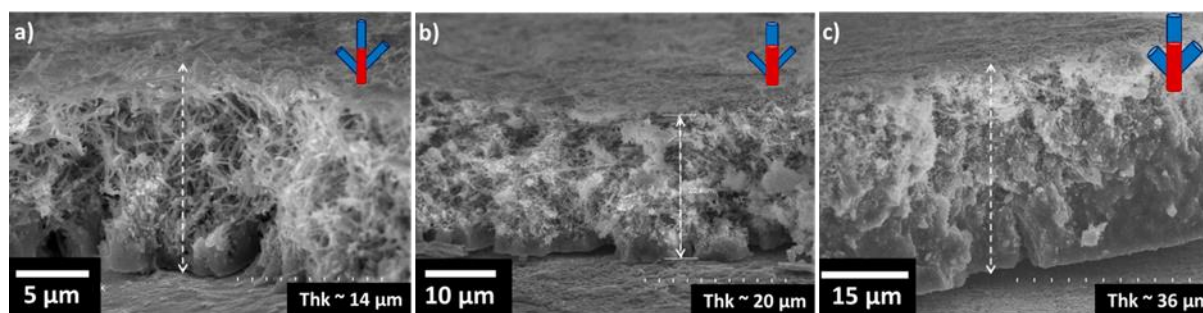


Figure 149 : Images MEB de la tranche des électrodes de nanoarbres de silicium à l'issue du premier cycle de charge/décharge. (a) échantillon 1, (b) échantillon 2 et (c) échantillon 3.

V.2.2 Test de puissance des électrodes de nano-arbres de silicium

Les performances électrochimiques de ces électrodes ont été étudiées et comparées à celles des électrodes de nanofils de silicium standards. Après un premier cycle complet à C/20 pour amorphiser le silicium et former la couche de SEI, les performances en puissance des électrodes de nano-arbres de silicium sont testées. Il faut rappeler que dans la perspective du développement de la mobilité électrique, un des enjeux importants est celui de la charge rapide des batteries. Pour permettre à l'utilisateur de réduire les temps de charge, il faut pouvoir utiliser de forts courants tout en chargeant la batterie au plus près du maximum de sa capacité. Il est donc nécessaire que l'électrode négative accepte des forts courants en lithiation. Les valeurs de capacités récupérées en fonction du courant imposé pour la lithiation et pour la délithiation sont présentées sur la Figure 150 ci-dessous où elles sont également comparées aux nanofils standards.

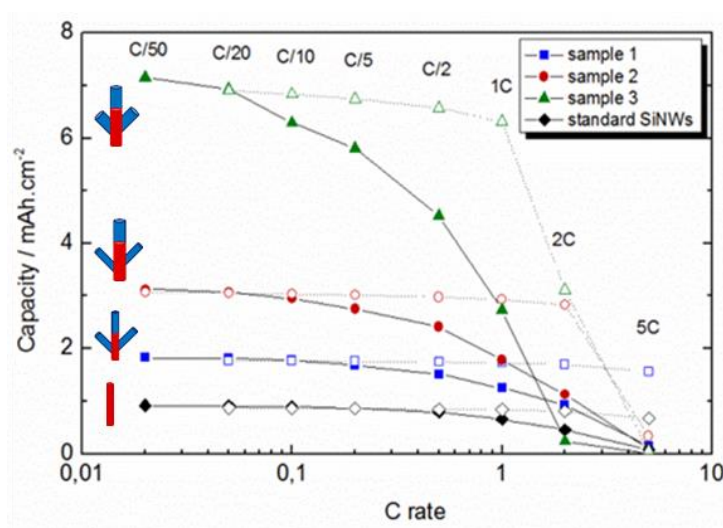


Figure 150 : Capacités des électrodes de nano-arbres de silicium en fonction du régime de courant utilisé, après un premier cycle à C/20 entre 20 mV et 0,8 V. Comparaison avec les nanofils standards. Marqueurs pleins et ligne continue : lithiation jusqu'à 20 mV ; marqueurs vides et ligne pointillée : délithiation jusqu'à 0,8 V

Pour une lithiation très lente à C/50, de très grandes capacités surfaciques sont atteintes, avec jusqu'à 7,1 mAh.cm⁻² pour l'échantillon présentant le plus fort grammage de silicium (échantillon 3). Cela correspond à une capacité spécifique de 2920 mAh.g⁻¹. Pour les échantillons 1 et 2, des capacités

surfiques de 1,8 et 3,1 mAh.cm⁻² sont atteintes, ce qui correspond respectivement à des capacités spécifiques de 3170 et 3100 mAh.g⁻¹, proches de la valeur théorique du silicium. Pour des électrodes d'une telle capacité, une bonne tenue de la capacité est obtenue à fort régime. A C/2 par exemple, l'échantillon 1 est toujours capable de délivrer 83 % de la capacité maximale. Il est vrai que cette performance est légèrement inférieure à celle de l'électrode de nanofils standards qui est capable au même régime de délivrer 86 % de sa capacité maximale. Cette diminution de la tenue à fort régime s'accroît lorsque le grammage des électrodes augmente puisque ce même taux passe à 77 % pour l'échantillon 2, et à 63 % pour l'échantillon 3.

Ces performances peuvent à première vue paraître un peu décevantes. Il faut cependant noter que la diminution de la tenue à fort régime des électrodes avec l'augmentation du grammage de matériau actif est une tendance générale observée sur tous les types d'électrodes de batterie lithium-ion. En effet, pour une électrode composite qui est la forme habituellement utilisée, une augmentation du grammage se traduit par une augmentation de l'épaisseur de l'électrode. Or comme ces électrodes contiennent un liant polymère isolant, une augmentation trop importante de leur épaisseur entraîne une augmentation de leur impédance qui se traduit alors par de moins bonnes performances à fort régime. C'est la raison pour laquelle les épaisseurs des électrodes sont déterminées en fonction des performances recherchées. Pour atteindre de grandes densités d'énergie, des électrodes épaisses sont utilisées, qui peuvent en revanche présenter une perte de performances à fort régime. Si c'est au contraire la puissance qui est privilégiée, des épaisseurs plus fines seront utilisées, au détriment de l'énergie embarquée.

Ici, les moins bonnes performances des électrodes les plus grammées peuvent s'expliquer d'une part par l'augmentation de l'épaisseur et de la densité de l'électrode qui compliquent à la fois le transport des électrons jusqu'au collecteur de courant, et la diffusion des ions lithium dans toute l'épaisseur de l'électrode. D'autre part, les électrodes les plus grammées comportent des nanofils de plus gros diamètres. Les chemins de diffusion du lithium sont alors allongés, ce qui peut devenir limitant à fort régime.

Les performances des deux électrodes de nano-arbres de silicium les plus grammées ont été comparées sur la Figure 151 avec des électrodes de capacité surfacique comparables. Il s'agit d'une part d'une électrode commerciale de graphite dont la capacité surfacique maximale à faible régime est légèrement supérieure à 4 mAh.cm⁻², et d'autre part d'électrodes composites de silicium issues de la littérature récente¹⁶ déposées sur un collecteur de courant qui est une mousse de cuivre, ce qui permet d'atteindre ces forts grammages en conservant des performances électrochimiques intéressantes.

¹⁶ Mazouzi, D., Reyter, D., Gauthier, M., Moreau, P., Guyomard, D., Roué, L. & Lestriez, B. Very High Surface Capacity Observed Using Si Negative Electrodes Embedded in Copper Foam as 3D Current Collectors. *Adv. Energy Mater.* 4, n/a–n/a (2014).

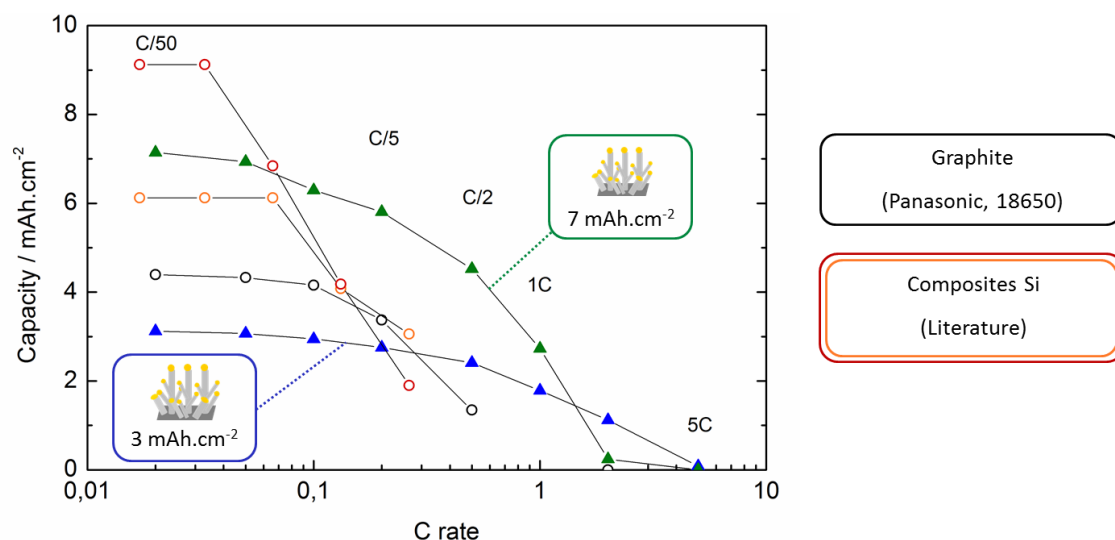


Figure 151 : Comparaison des performances en puissance des électrodes de nano-arbres de silicium avec une électrode commerciale de graphite (Panasonic NCR18650PF) et avec deux électrodes composites de silicium déposées sur une mousse de cuivre¹⁶. Capacité lithiée en fonction du courant imposé.

L'électrode de graphite a été récupérée après démontage d'une batterie commerciale de type NCR18650PF (format cylindrique) de la marque Panasonic affichant une énergie de 2900 mAh. Il s'agit d'une batterie dont l'électrode de graphite correspond au meilleur de l'état de l'art commercial en terme de densité d'énergie au moment de la rédaction de cette thèse. Un petit échantillon de l'électrode négative a alors été découpé et remonté dans une pile bouton, face à une contre-électrode de lithium métallique. L'électrolyte utilisé est un électrolyte commercial très similaire à celui utilisé pour cycliser les électrodes de nano-arbres de silicium, mais avec un électrolyte ternaire EC/DEC/DMC (2/1/2) au lieu du binaire EC/DMC. Les bornes de cyclage utilisées pour le cyclage de cette électrode sont de 0 V pour la lithiation, et de 1 V pour la délithiation. C'est bien une capacité d'environ 4 mAh.cm⁻² qui est obtenue à très faible régime, comme attendu. L'électrode est capable de maintenir cette capacité sans perte significative jusqu'à C/10. Pour une charge à C/2, en revanche, la capacité stockée est de seulement 1,3 mAh.cm⁻² soit 30 % de la capacité maximale.

La comparaison a également été effectuée avec des électrodes fortement grammées à base de silicium. Il s'agit de résultats publiés récemment par Mazouzi *et al.*¹⁶ et correspondant également au meilleur de l'état de l'art pour les électrodes de silicium au moment de la rédaction de cette thèse. Deux exemples issus de cette publication sont présentés sur la Figure 151. Dans la publication, les courants sont exprimés en prenant pour définition de 1C un courant permettant l'échange d'un ion lithium en 1h. Les résultats ont donc été adaptés ici pour correspondre à la définition de 1C utilisée dans cette thèse, c'est-à-dire un courant permettant une charge complète à 3580 mAh.g⁻¹ (3,75 ions Li⁺ échangés) en 1h. Mazouzi *et al.* ont effectué ces tests en limitant la capacité maximale à 1200 mAh.g⁻¹. Malgré cette limitation, la capacité surfacique reste supérieure à celle de notre électrode de nanofils la plus grammée à faible régime, avec jusqu'à 9 mAh.cm⁻². En revanche, lorsque le courant augmente, une chute plus rapide de la capacité est observée pour ces deux électrodes et dès le régime de C/8, la capacité devient inférieure à celle de notre échantillon 3.

Concernant la capacité délivrée par les électrodes lors de la délithiation, la Figure 150 nous montre qu'elle demeure dans tous les cas assez stable jusqu'à un courant de 1C. La tenue à fort régime est donc clairement meilleure pendant la délithiation. Une explication probable est que le potentiel maximum est fixé à 0,8 V, soit environ 200 mV au-dessus de la fin du plateau de délithiation du

silicium. Une légère augmentation de la polarisation ne se traduira donc pas immédiatement par une perte de capacité. Dans le cas de la lithiation, au contraire, l'écart entre le potentiel minimal et la fin du plateau du silicium est beaucoup plus faible. Une légère augmentation de la polarisation lors d'un cyclage à fort régime se traduira donc rapidement par une diminution de la capacité car le potentiel minimal sera atteint avant la fin de la lithiation.

Les principales caractéristiques des trois électrodes de nano-arbres de silicium sont reprises dans le Tableau 13 ci-dessous.

	Capacité surfactive à C/50	Capacité surfactive à C/5	Capacité volumique à C/50	Capacité volumique à C/5	Epaisseur d'électrode	Porosité
	(mAh cm ⁻²)	(mAh cm ⁻²)	(Ah cm ⁻³)	(Ah cm ⁻³)	(μm)	%
Sample 1	1,8	1,7	1,4	1,3	13	83 %
Sample 2	3,1	2,8	1,6	1,4	20	78 %
Sample 3	7,2	5,7	2,0	1,6	36	71 %

Tableau 13 : Récapitulatifs des caractéristiques des électrodes de nano-arbres de silicium au début du cyclage

Au vu de la comparaison avec deux types d'électrodes de grande densité d'énergie, on peut conclure que les électrodes de nano-arbres de silicium synthétisées permettent de combiner une grande densité d'énergie surfacique avec de bonnes performances en puissance.

V.2.3 Vieillessement des électrodes de nano-arbres de silicium

Les électrodes de nano-arbres de silicium ont ensuite été cyclées pour vérifier la stabilité de la capacité lors du vieillissement. Le courant imposé a été déterminé à partir des résultats de « rate capability » précédents pour trouver un compromis entre le temps de cyclage et la capacité récupérée. Un courant de C/5 a donc été imposé pour la lithiation, et un courant légèrement plus fort de C/2 pour la délithiation. C'est la capacité délithiée par l'électrode qui est présentée en fonction du nombre de cycles sur la Figure 152 ci-dessous. Après 100 cycles, 80 %, 70 % et 50 % des capacités initialement délivrées dans ces conditions sont respectivement maintenues pour les échantillons 1, 2 et 3. Ici encore une diminution des performances est donc observée lorsque le grammage de silicium augmente.

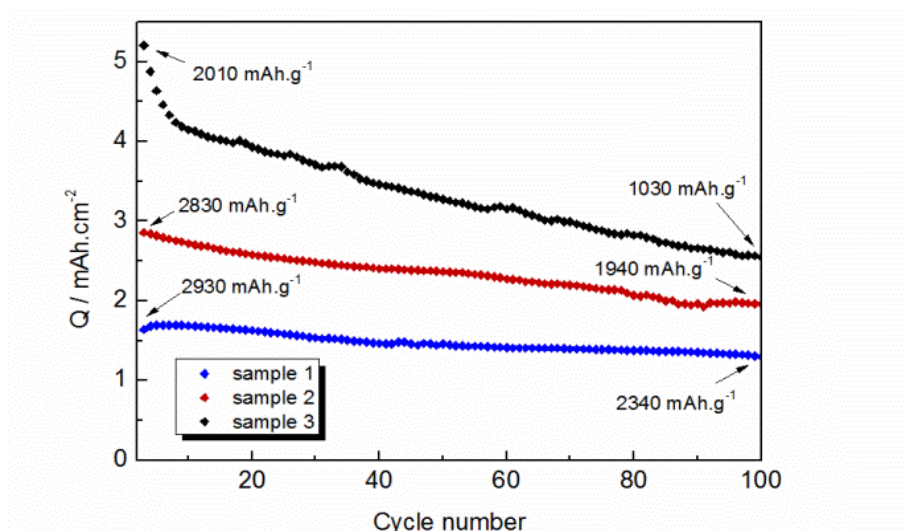


Figure 152 : Evolution de la capacité surfacique des électrodes de nano-arbres de silicium en fonction du nombre de cycles. Cyclage à C/5-C/2 entre 20 mV et 0,8 V dans l'électrolyte EC/DMC + LiPF₆ 1M + FEC 5 wt%

Pour expliquer la chute de capacité, les profils de charge/décharge des électrodes ont été représentés (Figure 153) pour le début du cyclage (cycle 3, c'est-à-dire le premier cycle après le test de rate capability) et pour le cycle 100. Pour l'échantillon 3 (Figure 153c), une augmentation de l'hystérésis entre les courbes de charge et de décharge est observée, ce qui est le signe d'une augmentation de l'impédance de l'électrode. Un nouveau test de rate capability est effectué à la fin des 100 cycles afin d'évaluer les performances à fort régime des électrodes vieilles. La courbe correspondante est présentée sur la Figure 153d). Pour l'échantillon 3, un excédant significatif de capacité (2,4 mAh.cm⁻²) est récupéré en abaissant le courant à C/50, par rapport à la capacité qui pouvait être stockée lors du cyclage à C/5. Ceci prouve qu'une partie du matériau actif ne peut plus participer au cyclage même s'il reste toujours connecté au collecteur de courant. A cause de cette augmentation de polarisation, le potentiel limite de 20 mV est atteint avant la lithiation complète de l'électrode. Ceci contribue de façon significative à la perte de capacité observée lors du cyclage.

Pour les échantillons 1 et 2, en revanche, aucune évolution de la polarisation n'est observée après 100 cycles (cf. Figure 153a,b) et seulement un faible excédent de capacité est récupéré en diminuant le courant de C/5 à C/50 (cf. Figure 153d). Pour ces deux électrodes, la perte de capacité observée pendant le cyclage est donc principalement due à une perte progressive de matériau actif mais elles conservent de bonnes performances en puissance après 100 cycles.

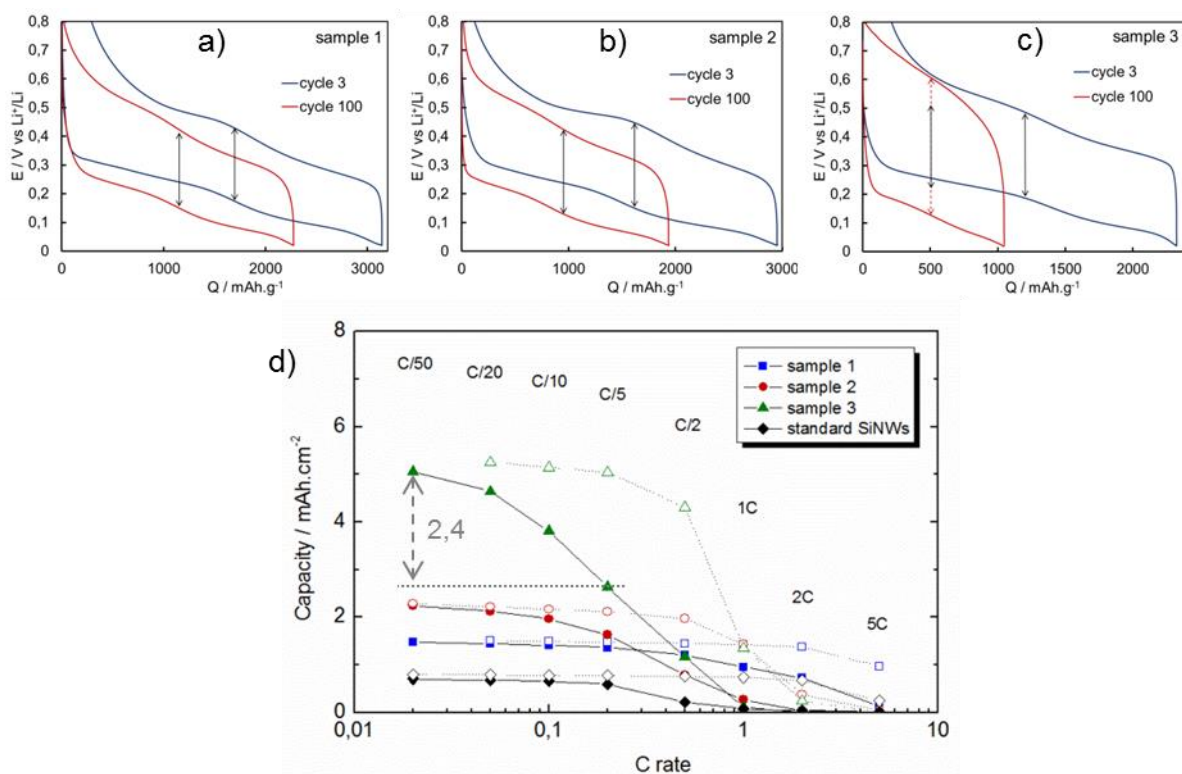


Figure 153 : Cyclage à C/5-C/2 des électrodes de nano-arbres de silicium dans EC-DMC + $LiPF_6$ 1M + FEC 5wt%. Limites de potentiels de 20 mV et 0,8 V. (a,b,c) Comparaison de l'allure des cycles 3 et 100 pour les trois échantillons ; (d) Test de rata capability effectué à l'issue des 100 cycles, Capacité récupérée en fonction du régime de courant utilisé.

Pour tenter de mieux comprendre les différences de vieillissement entre ces trois électrodes de nano-arbres, les électrodes sont collectées après la fin du cyclage et observées au MEB. Ces images sont présentées sur la Figure 155 et peuvent être comparées à celles de la Figure 149 qui correspondent aux mêmes électrodes mais après un cycle de charge/décharge. Cette comparaison est illustrée sur l'histogramme de la Figure 154. Après 200 cycles, les épaisseurs d'électrode relevées d'après les images MEB sont de 28 μm , 54 μm et 90 μm pour les échantillons 1, 2 et 3, ce qui constitue une énorme augmentation (de plus d'un facteur 2) par rapport au début du cyclage.

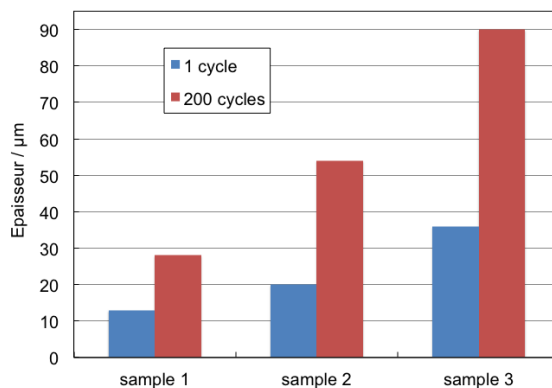


Figure 154 : Comparaison des épaisseurs des 3 électrodes de nano-arbres de silicium après 1 cycle et après 200 cycles. Cyclage à C/5-C/2 dans EC-DMC + $LiPF_6$ 1M + FEC 5wt% entre 20 mV et 0,8 V.

En plus de cette augmentation d'épaisseur, une diminution de la porosité de l'électrode est mise en évidence sur les images MEB. En effet, après un cycle, les nanofils étaient probablement couverts d'une couche de SEI mais demeuraient malgré tout individuellement identifiables. Après 200

cycles, au contraire, les nanofils sont immergés dans une gangue épaisse de SEI et sont difficilement discernables.

Cette évolution de la morphologie des électrodes est similaire à ce qui a été préalablement observé pour des électrodes de nanofils de silicium « standards » (cf. Chapitre 4). Au fur et à mesure du cyclage, une accumulation de SEI se produit au sein de l'électrode et provoque un gonflement de type « éponge » de la matrice nano-arbres/SEI. Pour les épaisseurs de 28 μm et 54 μm des échantillons 1 et 2, il semble que le transport des électrons et du lithium dans l'électrode ne soient pas encore trop impacté car ces électrodes maintiennent malgré tout après 100 cycles des performances électrochimiques proches de ce qu'elles étaient en début de vie. En revanche, pour l'échantillon le plus grammé, l'épaisseur atteint les 90 μm . On peut alors supposer que c'est cette gangue très dense de SEI qui entraîne l'augmentation de l'impédance de l'électrode, mise en évidence sur la Figure 153, et qui contribue à son vieillissement prématuré.

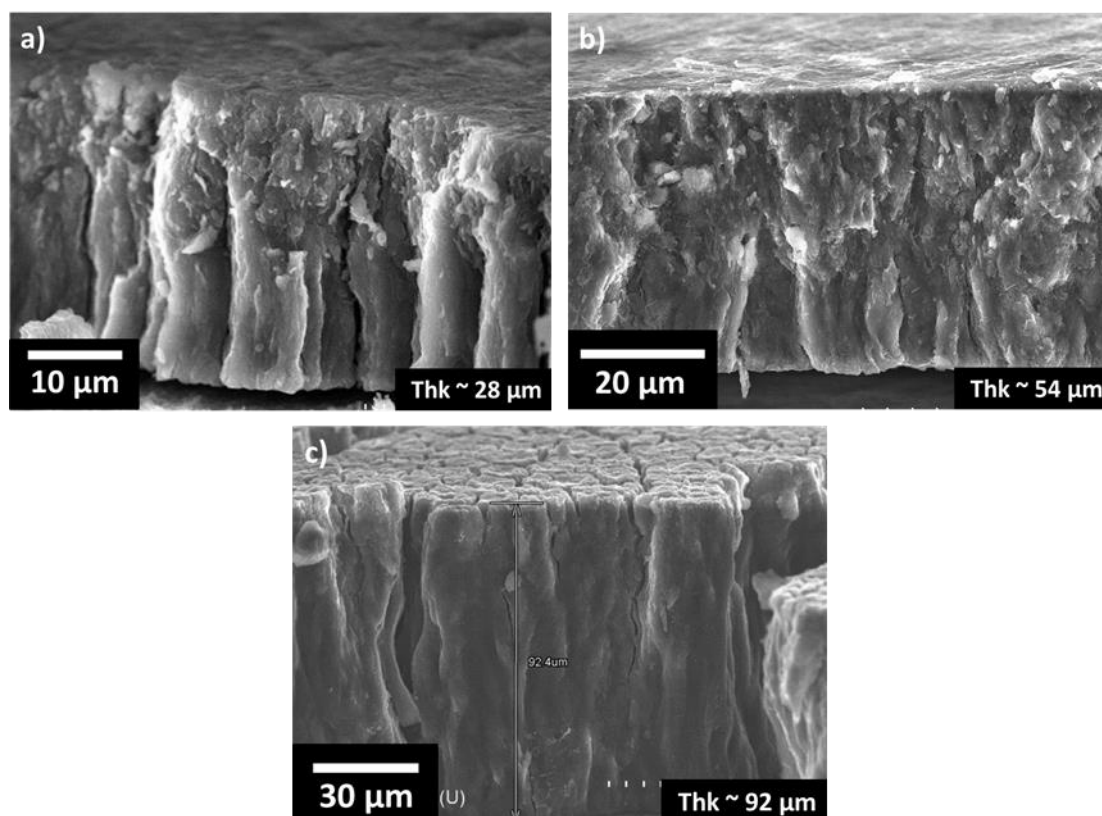


Figure 155 : Images MEB de la tranche des électrodes de nano-arbres de silicium après 200 cycles. (a) échantillon 1 ; (b) échantillon 2 ; (c) échantillon 3.

V.3 Cellule complète

V.3.1 Cyclage en cellule complète

Tous les cyclages présentés précédemment dans cette thèse étaient effectués face à une électrode en lithium métallique dont le potentiel peut être considéré comme constant et égal à 0 V. Dans ce cas simplifié, l'évolution du potentiel de la cellule mesuré lors du cyclage galvanostatique correspond donc également à l'évolution du potentiel de notre électrode de travail.

La situation est différente pour un cyclage en cellule complète car dans ce cas, les potentiels des deux électrodes évoluent en fonction de leur état de charge. En utilisant le même type de cellule à deux électrodes, c'est uniquement la différence de potentiel entre les deux électrodes qui peut être suivie, et non le potentiel de chacune des deux électrodes. Ces derniers peuvent néanmoins être suivis simultanément en utilisant une cellule à trois électrodes, avec une référence qui possède un potentiel fixe. Un exemple de l'évolution des potentiels dans une cellule complète à trois électrodes avec une électrode de référence en lithium est présenté sur la Figure 156. La première phase est la charge, qui consiste en une lithiation de l'électrode négative et une délithiation de l'électrode positive. Le potentiel de la cellule augmente alors jusqu'à un potentiel limite imposé par l'utilisateur. La seconde phase est la décharge, qui correspond cette fois-ci à une délithiation de l'électrode négative et une lithiation de l'électrode positive. Durant cette phase, la tension de cellule diminue jusqu'au potentiel de coupure imposé.

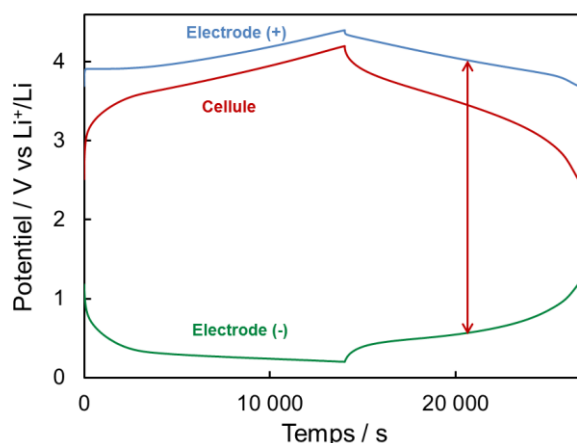


Figure 156 : Exemple du cyclage d'une cellule complète à trois électrodes, avec le suivi du potentiel de l'électrode positive (en bleu), de l'électrode négative (en vert), et de la différence des deux qui est le potentiel de la cellule (en rouge).

Une limitation de la capacité de l'électrode de silicium peut être obtenue si l'électrode positive est limitante, c'est-à-dire si sa capacité surfacique est inférieure à celle de l'électrode de silicium. Dans ce cas, lors de la charge, c'est l'électrode positive qui atteint la fin de son plateau et donc diverge en tension, ce qui entraîne en conséquence la divergence en tension de la cellule qui atteint ainsi son potentiel de coupure. Lors de la décharge, c'est le potentiel de l'électrode négative qui diverge en premier.

V.3.2 Cellule complète avec les électrodes de nano-arbres de silicium

Les électrodes de nano-arbres de silicium ont été cyclées en cellules complètes face à une électrode positive de $\text{Li}(\text{Ni},\text{Mn},\text{Co})\text{O}_2$ abrégé par NMC. Les électrodes de NMC utilisées sont des électrodes composites fournies par Umicore, déjà enduites et calandrées sur le collecteur de courant en aluminium. Trois électrodes d'épaisseurs différentes, correspondant donc à trois capacités surfaciques différentes ont été utilisées. Leurs capacités théoriques sont de $1,3 \text{ mAh.cm}^{-2}$, $1,8 \text{ mAh.cm}^{-2}$ et $2,3 \text{ mAh.cm}^{-2}$. Grâce aux fortes capacités des électrodes de nano-arbres de silicium, il est ainsi possible de composer des cellules complètes dans lesquelles l'électrode positive est limitante et l'électrode de silicium peut être cyclée à capacité limitée pour augmenter la durée de vie. Trois types de cellules, présentées dans le Tableau 14 ont ainsi été réalisées. Les électrodes de nano-arbres de silicium utilisées sont les électrodes n°2 et 3 de la partie précédente, dont les capacités relevées précédemment à C/5 sont de $2,8 \text{ mAh.cm}^{-2}$ et $5,8 \text{ mAh.cm}^{-2}$. Nous avons ainsi composé trois cellules complètes dans lesquelles l'électrode de silicium est cyclée à une capacité comprise entre 1000 et 1500 mAh.g^{-1} .

	Electrode positive mAh.cm^{-2}	Electrode négative mAh.cm^{-2}	Ratio N/P	Capacité Si mAh.g^{-1}
Cellule 1	1,3	2,8	2,15	1660
Cellule 2	1,8	5,8	3,22	1110
Cellule 3	2,3	5,8	2,52	1420

Tableau 14 : Caractéristiques des cellules complètes NMC vs nano-arbres de silicium testées en cyclage.

L'électrolyte utilisé est le EC/DMC + LiPF_6 1M + FEC 5 wt% pour les trois cellules. Le potentiel de coupure imposé à la cellule est de 4,3 V pour la charge. Au vu des résultats obtenus dans le Chapitre 4 sur l'influence du potentiel de fin de délithiation lors du cyclage des électrodes de silicium, il est important d'interrompre le cyclage avant que le potentiel de l'électrode négative ne remonte de façon trop marquée pour prolonger la durée de vie. Pour cela, un potentiel de fin de décharge de 3 V est donc imposé à la cellule complète. Les capacités surfaciques délivrées par ces trois électrodes sont présentées sur la Figure 157 en fonction du nombre de cycles.

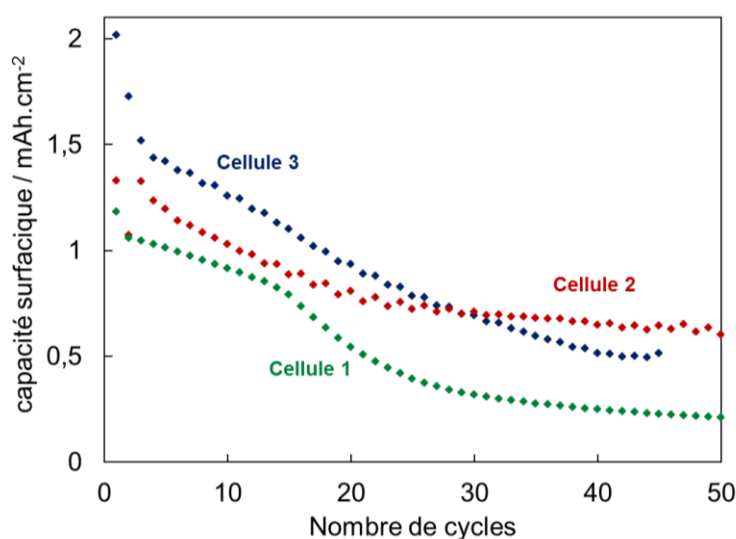


Figure 157 : Evolution de la capacité surfacique déchargée lors du cyclage de cellules complètes NMC vs nano-arbres de silicium, dans l'électrolyte EC-DMC + LiPF_6 1M + FEC 5 %.

La capacité attendue pour le premier cycle est la capacité de l'électrode limitante, à savoir celle de l'électrode de NMC dans notre cas. Les capacités obtenues sont respectivement de 1,2 mAh.cm⁻², 1,3 mAh.cm⁻² et 2,0 mAh.cm⁻² pour les cellules 1, 2 et 3. Il y a donc un léger écart avec les valeurs attendues, notamment pour la cellule 2 où la capacité de l'électrode positive est de 1,8 mAh.cm⁻². Pour que les ions lithium puissent être échangés réversiblement entre les deux électrodes, ces dernières doivent être positionnées face à face. On peut envisager que la superposition des électrodes dans la pile bouton ne soit pas parfaite au moment du montage de la pile bouton, ou même qu'il se produise un léger glissement de l'une des deux électrodes lors de la compression et du sertissage. Dans cette configuration, une petite partie de la surface d'électrode ne pourrait pas être exploitée pour le cyclage réversible, ce qui expliquerait le léger écart observé par rapport aux valeurs attendues. C'est malgré tout dans cette cellule 2 que la meilleure stabilité de la capacité au cours du cyclage est obtenue. Dans cette cellule (n°2), c'est l'électrode de silicium la plus grammée (5,8 mAh.cm⁻²) qui est utilisée face à l'électrode de NMC de grammage intermédiaire. L'électrode de silicium est ainsi cyclée à une capacité d'environ 1100 mAh.cm⁻², tandis que l'électrode de silicium est cyclée à 1660 mAh.g⁻¹ dans le cas de la cellule 1 et à 1420 mAh.g⁻¹ dans le cas de la cellule 3. Nous avons vu dans le Chapitre 4 (cf. Figure 117) que la capacité irréversible cumulée augmente d'autant plus rapidement que la valeur de capacité fixée est élevée. Les réactions irréversibles sur l'électrode de silicium sont donc probablement moins importantes dans le cas de la cellule 2 par rapport aux cellules 1 et 3, ce qui peut expliquer la meilleure stabilité de la capacité lors du cyclage. Cependant, il ne reste dans le meilleur cas que 45 % de la capacité initiale après 50 cycles, ce qui reste rédhibitoire. Pour améliorer la stabilité du cyclage, la prélithiation apparaît comme une solution prometteuse.

V.3.3 Cellule complète avec une électrode de nanofils prélithiés

Dans un premier temps, la prélithiation a été étudiée sur des électrodes de nanofils de silicium standards. Nous avons vu précédemment qu'il était possible de contrôler le temps de prélithiation en modifiant le temps de contact de l'électrode avec le lithium et qu'il était ainsi possible de créer une réserve de lithium dans l'électrode pour compenser les pertes irréversibles, tout en laissant suffisamment de capacité disponible pour le cyclage. Les avantages de la prélithiation pour un cyclage en cellule complète sont schématiquement illustrés sur la Figure 158. Sur ces schémas, les cases grises matérialisent des sites occupés par des ions Li⁺ tandis que les cases blanches représentent des sites vacants pouvant potentiellement accueillir des ions Li⁺. Les cases jaunes correspondent enfin à des ions Li⁺ impliqués dans des réactions irréversibles de formation de la SEI. Le cas illustré est celui d'une cellule disposant d'un excès d'électrode négative, ce qui permet de cycliser cette dernière à capacité limitée.

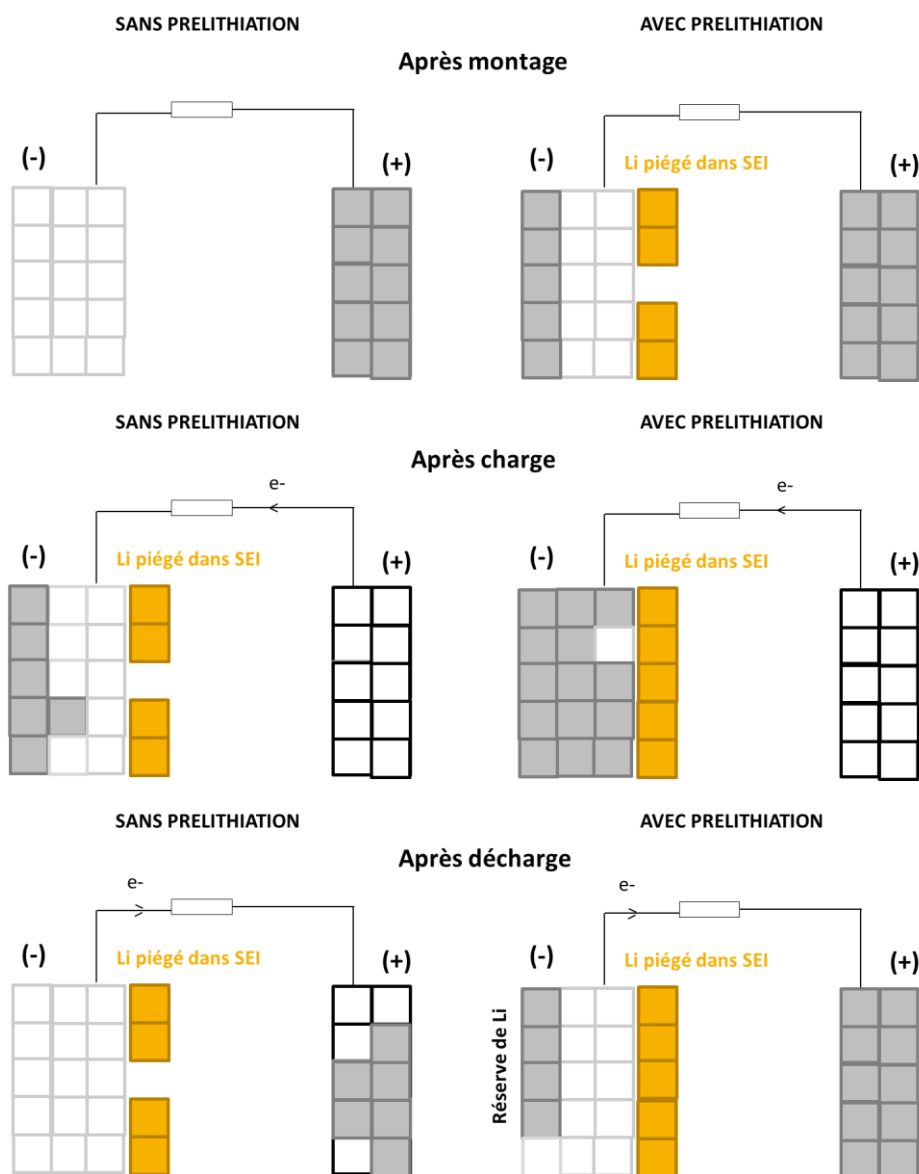


Figure 158 : Principe du cyclage d'une cellule complète avec une électrode positive initialement lithiée et une électrode négative sans préolithiation (à gauche) et avec préolithiation (à droite). Cases blanches = sites non lithiés, cases grises = sites lithiés, et cases jaunes = lithium piégé dans la SEI suite à une réaction irréversible de dégradation de l'électrolyte

Juste après le montage de la cellule électrochimique, une électrode de silicium préolithiée dispose d'une réserve de lithium. Le taux de lithium a pu être déterminé précédemment (cf. Figure 143) et varie en fonction du temps de contact avec le lithium métallique.

Comme évoqué dans la partie V.1.3, le potentiel des électrodes de nanofils de silicium préolithiées est aux alentours de 0,4 V, potentiel auquel l'électrolyte se dégrade pour former la SEI. En plus de la réserve de lithium, et avant même le début de la charge, l'électrode est donc vraisemblablement recouverte d'une couche de SEI. En conséquence, lors de la première charge, la formation de SEI est nettement réduite et les ions lithium sont disponibles en plus grand nombre pour réagir avec le silicium et former l'alliage Li_xSi . Lors de la décharge, ils pourront au contraire être extraits de l'électrode négative et se réinsérer dans l'électrode positive.

Si l'électrode de silicium n'a pas été préolithiée, les ions lithium consommés de façon irréversible par la formation de SEI ne sont plus disponibles pour le cyclage, ce qui engendre une

réinsertion incomplète dans l'électrode positive lors de la recharge et donc une perte de capacité. Si au contraire l'électrode a été pré lithiée, la consommation d'ions lithium dans des réactions irréversibles est réduite car une partie de la SEI a déjà été formée ex-situ. Il est vrai que ces réactions irréversibles ne sont certainement pas totalement évitées, à cause de l'instabilité de la SEI, mais la réserve de lithium présente dans l'électrode négative grâce à la pré lithiation permet de compenser ces pertes irréversibles, au moins pendant le début du cyclage. Cette stratégie permet ainsi de cycliser la cellule avec un rendement proche de 100 % et sans perte de capacité jusqu'à ce que la réserve de lithium soit consommée.

L'application de la pré lithiation à un cyclage en cellule complète a été dans un premier temps effectuée avec une électrode de nanofils de silicium standard. Etant donnée la faible capacité surfacique de ces électrodes, une électrode positive de faible capacité surfacique a également été préparée pour servir de contre-électrode. Il s'agit d'une électrode de LiFePO_4 (abrégé en LFP) mise en forme par enduction d'une encre contenant du LFP, du noir de carbone et du PVDF comme liant d'électrode. Cette encre est préparée en solution dans la N-méthyl pyrrolidone (NMP) dont la quantité est ajustée pour avoir une viscosité qui permette une bonne enduction sur le collecteur de courant. Le PVDF est tout d'abord mis en solution dans la NMP avec le noir de carbone. Ce mélange est agité environ 30 minutes par agitation magnétique, puis le LFP est ajouté et l'agitation magnétique poursuivie pendant 1h30. L'encre noire obtenue est déposée sur le collecteur de courant d'aluminium avec un Dr Blade, puis cette enduction est séchée pendant plusieurs heures à 80 °C afin d'évaporer le solvant. A l'issue de cette étape, l'électrode présente une porosité très élevée (~70%) qui risque d'être à l'origine d'une mauvaise percolation entre les particules et donc d'une mauvaise conduction de l'électrode. L'électrode est donc calandree à l'aide d'une presse afin de ramener la porosité de l'électrode à environ 30 %. Une électrode de LFP d'une capacité surfacique de $0,2 \text{ mAh.cm}^{-2}$ a ainsi été préparée et a pu être testée en cellule complète face à une électrode de nanofils de silicium pré lithiée 1h. La cellule est laissée en OCV pendant une semaine avant le lancement du cyclage. Dans cette configuration, l'électrode de SiNWs dispose d'une réserve de lithium et le silicium est cyclé à une capacité d'environ $900 \text{ mAh.g}_{\text{Si}}^{-1}$.

Le cyclage est effectué dans l'électrolyte EC-DMC + LiPF_6 1M + VC 2 wt% et à un courant intermédiaire de C/5. Les bornes de potentiel imposées sont de 3,7 V pour la charge et 2 V pour la décharge. La capacité récupérée lors des premiers cycles est de $0,2 \text{ mAh.cm}^{-2}$, ce qui correspond à la capacité attendue (capacité de l'électrode positive). On remarque ensuite que cette capacité peut être maintenue constante pendant une vingtaine de cycles, et ce grâce à la réserve de lithium présente dans l'électrode de silicium pré lithiée qui permet de compenser les pertes liées aux réactions irréversibles. Le rendement coulombique est quant à lui supérieur à 99 % dès le deuxième cycle et atteint des valeurs proches de 100 % pendant la première phase du cyclage. Une fois cette réserve de lithium épuisée, après 20 cycles, la capacité commence à chuter. Ce premier résultat est prometteur car il montre que la pré lithiation permet effectivement de maintenir la capacité stable en cellule complète pendant la première phase du cyclage qui est habituellement celle où la chute de capacité est la plus marquée à cause de la formation de la SEI. La durée de cette phase reste pour l'instant limitée à 20 cycles alors que le cyclage de l'électrode de silicium pré lithiée 1h avait montré que la réserve de silicium n'était épuisée qu'après plus de 300 cycles lors d'un cyclage à 900 mAh.g^{-1} . Il faut noter que la cellule est restée en OCV pendant une durée assez longue avant le lancement du cyclage. Or nous avons préalablement constaté qu'il se produisait une délithiation partielle de l'électrode pendant cette étape. Il est donc possible que la réserve de lithium dans l'électrode soit inférieure à celle attendue (qui est d'environ 2000 mAh.g^{-1}). Il est également possible que l'électrode de LFP préparée au laboratoire contribue, même en faible proportion, à abaisser le rendement coulombique de la cellule. Ceci laisse donc des perspectives d'amélioration pour la stabilité du cyclage de ce type de cellule.

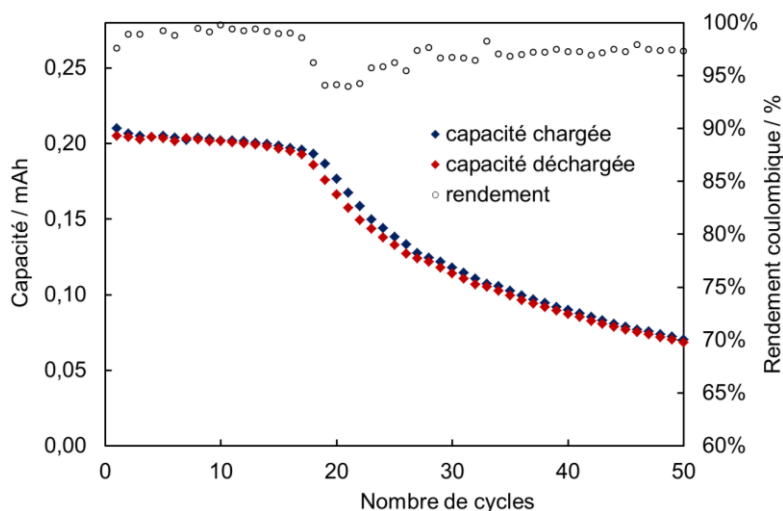


Figure 159 : Evolution de la capacité et du rendement coulombique lors du cyclage à C/5 d'une cellule complète LFP vs SiNWs préliithiés 15min. Electrolyte EC-DMC + LiPF₆ 1M + VC 2wt%. Cyclage entre 3,7 V et 2 V.

V.4 Conclusion

Nous avons vu dans ce chapitre que le passage du cyclage d'une électrode négative en demi-cellule à une cellule complète faisait intervenir de nouvelles problématiques.

Le premier point est qu'il est nécessaire de limiter la capacité irréversible cumulée (ce qui revient à améliorer le rendement coulombique) car les pertes de lithium ne peuvent plus être compensées lorsque la contre-électrode est un matériau d'insertion contenant une quantité finie de lithium. Pour cela, nous avons vu que l'utilisation d'un régime lent au premier cycle ou encore le dépôt de polymère sur la surface de l'électrode permettaient de légères améliorations mais cela n'est néanmoins pas assez significatif pour la perspective d'un cyclage en cellule complète. La préliithiation de l'électrode de silicium par simple contact avec du lithium métallique avant le montage de la cellule permet de former une partie de la SEI avant même le début du cyclage et permet de constituer une réserve de lithium dans l'électrode pour compenser les pertes progressives de lithium dues aux réactions irréversibles. Il est ainsi possible en cyclant l'électrode à capacité limitée de maintenir un rendement de 100 % pendant les premières centaines de cycles, ce qui permet de réduire considérablement la capacité irréversible cumulée.

Un second point à prendre en compte est que la capacité surfacique de l'électrode négative utilisée dans une cellule complète doit être coordonnée avec celle de l'électrode positive. Dans une cellule équilibrée, des capacités équivalentes sont utilisées, avec un léger excès du côté de la négative pour prévenir un éventuel dépôt de lithium métallique à fort régime/basse température. Or, les électrodes de nanofils de silicium utilisées précédemment ont une capacité surfacique trop faible en raison d'un faible grammage de silicium. Il est donc nécessaire d'augmenter ce grammage pour atteindre des capacités surfaciques au moins égales à celles de l'état de l'art des électrodes positives, et même supérieures si on veut pouvoir cycliser l'électrode de silicium à capacité limitée pour augmenter sa durée de vie. Un nouveau type de nanostructure plus dense à base de nano-arbres de silicium a donc été synthétisé, permettant d'atteindre des capacités surfaciques allant jusqu'à 7 mAh.cm⁻². Ces électrodes conservent par ailleurs de très bonnes performances de chargeabilité à fort régime.

Des premiers essais de cellules complètes ont tout d'abord été effectués avec les électrodes de silicium fortement grammées. On remarque que le cyclage est d'autant plus stable que l'excès de négative est important car cela permet de cycliser l'électrode de silicium à capacité limitée. Cependant, une rapide diminution de la capacité de la cellule est malgré tout observée à cause de l'irréversibilité du cyclage. La prélithiation des électrodes de nano-arbres de silicium est bien sûr une perspective prometteuse. Cette option a avant tout été testée pour les électrodes de nanofils de silicium standards et il a été montré qu'il était effectivement possible d'obtenir une capacité stable au début du cyclage grâce à la présence d'une réserve de lithium dans l'électrode de silicium. Pour prolonger au maximum cette phase de cyclage stable, nous pensons qu'il est important de configurer la cellule complète de manière à avoir un excès d'électrode de silicium, de manière à cycliser cette dernière à capacité limitée pour réduire la capacité irréversible cumulée. La quantité de lithium insérée lors de la prélithiation peut alors être optimisée pour permettre d'avoir une réserve de lithium importante, tout en laissant suffisamment de sites vacants dans l'électrode négative pour permettre l'insertion du lithium issu de l'électrode positive.

Conclusion générale

Ce travail de thèse s'est intéressé à l'étude d'électrodes de batteries Li-ion à base de nanofils de silicium (SiNWs), avec un premier objectif de compréhension des mécanismes de vieillissement, et un second objectif d'amélioration des performances en vue de l'utilisation de ce type d'électrode dans une cellule Li-ion complète.

Les électrodes de nanofils de silicium ont été synthétisées au laboratoire par dépôt chimique en phase vapeur, directement sur le collecteur de courant. L'électrode se présente alors sous la forme d'un enchevêtrement de SiNWs dont la longueur est d'environ 50 μm et le diamètre de quelques dizaines de nanomètres. Les SiNWs synthétisés sont cristallins mais possèdent une coquille de silicium amorphe d'épaisseur variable qui se dépose sur les parois au fur et à mesure de la croissance et qui est donc principalement présente à la base des nanofils. Cette technique de synthèse de type « bottom-up » présente l'avantage d'être à l'origine d'un contact direct de chaque nanofil avec le collecteur de courant en inox. Le transport des électrons et des ions est assuré dans toute l'électrode sans besoin d'un additif de mise en forme ou de conduction. Ceci facilite grandement l'analyse des électrodes après cyclage et permet de mettre en évidence la SEI plus clairement, notamment par microscopie électronique.

Les SiNWs constituent ainsi un bon matériau d'étude pour comprendre les mécanismes de dégradation des électrodes de silicium. C'est le premier cycle qui a été étudié en premier lieu, grâce à la spectroscopie RMN d'une part et la spectroscopie EELS couplée au microscope électronique en transmission d'autre part. En début de lithiation, le faible déplacement chimique (1-3 ppm) observé en RMN et la position en énergie du pic plasmonique d'environ 15,5 eV permettent, en se basant sur des précédents travaux effectués sur des électrodes de silicium, de mettre en évidence la présence d'alliages faiblement lithiés qui sont caractéristiques du mécanisme de type solution solide observé lors de la lithiation du silicium amorphe. C'est donc dans la coquille amorphe du nanofil que le lithium s'insère en priorité au début de la première réduction. Le lithium atteint ensuite le silicium cristallin dans lequel il s'insère selon un mécanisme biphasique faisant intervenir un alliage de composition $\text{Li}_{2,5\pm 0,2}\text{Si}$ déterminée grâce à la position en énergie du pic plasmonique sur les spectres EELS. Le cœur de silicium est ensuite progressivement consommé, puis lorsque le potentiel devient inférieur à 60 mV, le taux de lithium dans l'alliage augmente pour atteindre une composition $\text{Li}_{2,7-3,1}\text{Si}$. On note toutefois d'après les images MET qu'un mince cœur de silicium cristallin demeure présent dans la plupart des nanofils à l'issue de la première lithiation. Par ailleurs, les analyses RMN montrent qu'en parallèle de la lithiation du silicium, des réactions de dégradation de l'électrolyte continuent de se produire, ce qui prouve que la SEI n'assure pas son rôle de passivation de surface.

Lors de la délithiation, tout le lithium est bien extrait de la structure du silicium et c'est uniquement le signal de la SEI qui est détecté par RMN à la fin de la première délithiation. L'énergie du pic plasmonique du silicium amorphe récupéré à l'issue de cette délithiation présente un décalage d'environ 0,2 eV par rapport à celle du silicium cristallin de départ, ce qui est probablement le signe d'une diminution de la densité du silicium suite à l'insertion et à l'extraction du lithium. La morphologie des nanofils délithiés a par ailleurs été étudiée de façon plus poussée grâce à une analyse en trois dimensions par tomographie électronique. Cette dernière montre une répartition inhomogène de la SEI qui recouvre la surface des nanofils par deux points d'ancrage préférentiels diamétralement opposés tandis que le reste de la surface n'est pas correctement protégé.

Par la suite, c'est le vieillissement des électrodes, lors de cyclages longue durée qui a été étudié. Les images MEB des électrodes vieilles montrent qu'il se produit une accumulation

considérable de SEI entre les nanofils jusqu'à formation d'une matrice SEI/SiNWs dense dont l'épaisseur continue de croître au cours du cyclage. Des craquelures se forment dans cette « gangue » de SEI et provoquent le sectionnement de certains nanofils qui se retrouvent alors déconnectés du collecteur de courant et ne participent plus au cyclage. Des pertes de matière par pulvérisation fine du matériau ou par décollement de certains îlots de matrice SEI/SiNWs peuvent également se produire. Ces pertes de matériau actif se traduisent par une rapide chute de la capacité de l'électrode.

Nous avons montré dans le chapitre 4 qu'il était possible de prolonger le cyclage de ces électrodes de SiNWs en modifiant les conditions de cyclage. Différentes stratégies ont ainsi été abordées pour atteindre une meilleure stabilité. Le fait de limiter la capacité à une valeur intermédiaire (supérieure à celle des électrodes de graphite mais inférieure à la valeur capacité théorique du silicium) permet de limiter les variations volumiques pour diminuer les contraintes mécaniques sur le matériau. L'ajout d'additifs dans l'électrolyte tels que le fluoro-éthylène carbonate (FEC) ou le vinylène carbonate (VC) est également une source d'amélioration de la stabilité. Ces derniers permettent de former une SEI d'une nature différente qui résiste mieux aux variations volumiques, comme l'atteste le nombre réduit de craquelures dans la matrice SEI/SiNWs. Mais l'amélioration la plus significative de la stabilité est obtenue lorsque la limitation de capacité et l'emploi d'additifs sont combinés avec un abaissement du potentiel de fin de délithiation. Ceci permet vraisemblablement d'éviter des réactions d'oxydation qui se produisent à haut potentiel et qui sont à l'origine d'une réoxydation d'une partie de la SEI. Dans ces conditions, l'électrode peut ainsi délivrer la capacité fixée de 900 mAh.g^{-1} pendant plus de 2000 cycles, avec un rendement coulombique qui reste supérieur à 99 % dès le cycle 5 et qui est compris entre 99,9 % et 100 % en fin de cyclage. Cet excellent rendement coulombique est probablement dû à la suppression de ces réactions de réoxydation de la SEI, ce qui permet donc de créer une couche de SEI plus stable dès le début du cyclage et de retarder le vieillissement.

Les durées de vie obtenues à ce stade des travaux sont satisfaisantes mais il faut noter que la formation continue de SEI mise en évidence précédemment est à l'origine d'un rendement coulombique qui, malgré les améliorations obtenues demeure insuffisant et donc d'une importante capacité irréversible cumulée. Ces pertes irréversibles peuvent être compensées en demi-cellule grâce au large excès de lithium présent sur la contre-électrode en lithium métallique, ce qui n'est pas le cas lors de l'utilisation réelle d'une électrode négative en cellule lithium-ion, face à un matériau d'insertion. Par ailleurs, il faut noter que la structure des nanofils ne permet pas d'obtenir de fort grammage de silicium sur l'électrode. Ainsi, malgré la capacité spécifique très élevée du matériau, la capacité surfacique reste inférieure à celle des électrodes de graphite actuelle. En prenant en compte ces deux principaux verrous, l'objet du cinquième et dernier chapitre de cette thèse était donc d'évaluer la faisabilité de cellules complètes Li-ion de grande capacité utilisant une électrode négative à base de nanofils de silicium.

Concernant l'augmentation de la capacité surfacique, de nouvelles structures ont été synthétisées pour augmenter la densité surfacique de silicium sur l'électrode. La recroissance de nanofils secondaire sur les nanofils déjà formés a ainsi permis de synthétiser des « nano-arbres » de silicium, ce qui a permis de densifier l'électrode et de multiplier par plus d'un facteur 6 sa capacité surfacique, passant de $0,9 \text{ mAh.cm}^{-2}$ à $5,8 \text{ mAh.cm}^{-2}$. Ces structures sont synthétisées directement sur le collecteur de courant grâce à une approche « bottom-up », ce qui permet d'avoir une bonne conduction électronique et confère aux électrodes de très bonnes performances en terme de puissance, c'est-à-dire de capacité à supporter de forts courants. Concernant l'amélioration du rendement coulombique, une des solutions étudiée consiste à pré-lithier les électrodes *ex situ*, avant le montage de la batterie, par simple contact avec du lithium métallique en présence d'électrolyte. Cette dernière méthode permet d'une part de créer une SEI *ex situ*, et d'autre part d'avoir une réserve de lithium dans l'électrode négative, ce qui permet de maintenir un rendement de 100% pour un cyclage à capacité

fixée. Finalement, des premiers essais de cyclage en cellules complètes sont présentés en utilisant les électrodes de nano-arbres de silicium face à une électrode positive de type $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co})\text{O}_2$. Il est alors important de configurer la cellule de manière à avoir un excès de négative, de manière à cycliser le silicium à capacité limitée. Cela suppose de disposer d'électrodes de silicium très fortement grammées. L'emploi d'une électrode pré lithiée en cellule complète a par ailleurs été testé avec une électrode de nanofils standard. Ce cyclage préliminaire montre qu'il est effectivement possible de maintenir la capacité de la cellule stable durant les premiers cycles grâce à la réserve de lithium présente dans l'électrode de silicium.

Plusieurs perspectives nous semblent intéressantes pour prolonger ce travail.

Concernant l'aspect compréhension des mécanismes de vieillissement des électrodes, des analyses d'électrodes ayant effectué un plus grand nombre de cycles ont récemment été amorcées par MET-EELS. Elles montrent que le décalage de l'énergie du pic plasmonique, déjà observé à l'issue du premier cycle, semble s'accroître après plusieurs dizaines de cycles, ce qui laisse supposer une diminution progressive de la densité du silicium au fur et à mesure du cyclage. Les images MET montrent d'ailleurs qu'après une centaine de cycles, certains nanofils ont perdu leur structure 1D et se présentent plutôt sous la forme d'un amas de silicium. Une pulvérisation fine du matériau apparaît alors comme une des origines probables de la perte de capacité dans les conditions de cyclage standards (cyclage complet, sans additif). Il serait alors intéressant de voir si l'ajout d'additif a une influence ou non sur le décalage de l'énergie du pic plasmonique et permet de maintenir plus longtemps un silicium plus dense. Une électrode ayant subi 20 cycles a par ailleurs tout récemment été analysée par tomographie électronique afin de déterminer la répartition de la SEI autour des nanofils à ce stade du cyclage. Après 20 cycles, la structure des nanofils est encore maintenue, même si ces derniers sont souvent déformés par rapport aux SiNWs initiaux. Pour aller plus loin dans la compréhension du vieillissement de ces électrodes, il serait intéressant d'avoir des informations sur la nature chimique de la SEI formée, et de savoir si l'abaissement du potentiel de fin de dé lithiation a une influence ou non sur la nature de la SEI formée. Des analyses surfaciques par XPS ou spectroscopie Auger peuvent alors être envisagées pour accéder à la composition chimique de la SEI.

Concernant l'amélioration des performances, il reste bien sûr des perspectives d'amélioration importantes pour le cyclage des cellules complètes. La pré lithiation des électrodes de nano-arbres de silicium est une solution prometteuse pour diminuer la capacité irréversible cumulée et maintenir une capacité stable pendant la première phase du cyclage. Le taux de pré lithiation doit alors être optimisé de manière à disposer de la réserve de lithium la plus grande possible, tout en laissant suffisamment de sites vacants dans le matériau pour cycliser l'électrode à la capacité surfacique de l'électrode positive. Cependant, au vu de la stabilité obtenue en demi-cellule pour les électrodes de nano-arbres de silicium, réaliser un cyclage stable en cellule complète sur une longue durée avec ce type d'électrode demeure encore un challenge. Il est malgré tout essentiel de travailler à développer des électrodes à très fort grammage en silicium. Même si la capacité des cellules demeure à ce jour limitée par l'électrode positive, il est intéressant d'avoir des électrodes de silicium surdimensionnées car cela permet de les cycliser à capacité limitée, ce qui augmente leur durée de vie. Le gain en terme de densité d'énergie obtenu en utilisant une électrode de silicium est bien sûr d'autant plus marqué que la valeur de capacité fixée pour le cyclage de cette électrode est élevée. Cependant, du silicium cyclé à une capacité d'environ 1000 mAh.g^{-1} suffit à provoquer un gain en densité d'énergie pour la cellule. D'autres types de nanostructures à base de silicium peuvent être envisagés pour parvenir à ces forts grammages de silicium. Le dépôt de silicium sur un collecteur de courant nanostructuré, comme par exemple un tapis dense de nanotubes de carbone, est une solution attractive et qui semble prometteuse.

Liste des Figures

Figure 1 : (a) Répartition des sources d'énergie dans le monde en 2007. (b) Evolution des concentrations atmosphériques en gaz à effet de serre entre 1850 et 2010.....	1
Figure 2 : Prévisions d'évolution au cours du XXIème siècle des émissions de CO ₂ (a) et de l'élévation de la température (b) en fonction des différents scénarios prévus par le GIEC.....	2
Figure 3 : Emission de gaz à effet de serre (en kg d'équivalent CO ₂) pour les véhicules électriques français et allemand et les véhicules thermique essence et diesel en 2012. Source : ADEME.....	3
Figure 4 : Fonctionnement d'un accumulateur électrochimique pendant la décharge (à gauche) et la charge (à droite).....	9
Figure 5 : Courbe de la tension de la cellule en fonction de la capacité lors de la décharge d'un accumulateur	10
Figure 6 : La « Jamais Contente » (1899)	11
Figure 7 : Schéma descriptif des différents composants d'une batterie de véhicule électrique.....	13
Figure 8 : Différentes technologies d'accumulateurs en fonction de leur énergie et puissance spécifiques	14
Figure 9 : Principe de fonctionnement d'une batterie lithium-ion pendant la charge (à gauche) et la décharge (à droite)	15
Figure 10 : Classification des principaux matériaux d'électrode en fonction de leur capacité et de leur potentiel	16
Figure 11 : structure cristallographiques des 3 principaux types d'électrodes positives : oxydes lamellaires (à gauche), spinelles (au milieu) et olivines (à droite).....	16
Figure 12 : Formation des dendrites de lithium pour un accumulateur avec une électrode de lithium métallique et un électrolyte liquide.....	18
Figure 13 : Schéma de l'intercalation du lithium entre les feuillets de graphite (composé LiC ₆)	19
Figure 14 : Formule chimique des principaux carbonates utilisés comme solvants d'électrolyte de batterie lithium-ion (a) EC : ethylene carbonate, (b) PC : propylene carbonate, (c) DMC : dimethyl carbonate, (d) DEC : diethyl carbonate, (e) EMC : ethylmethyl carbonate.....	22
Figure 15 : Variations volumiques de différentes compositions d'alliages Li _x Si par rapport au silicium.	24
Figure 16 : Mécanismes de dégradation du silicium (a) à l'échelle d'une particule, (b) à l'échelle de toute l'électrode. (Adapté de Wu et al.).....	25
Figure 17 : Premier cycle électrochimique d'électrodes de silicium à 450°C et à température ambiante.	26
Figure 18 : Diagramme de phase du système Li-Si	26
Figure 19 : Mécanisme de lithiation du silicium cristallin basé sur des observations MET in-situ : insertion des ions lithium entre les plans (111) au niveau de la bordure de ces plans et décollement progressif des atomes de silicium.	27
Figure 20 : (a) Schéma d'une cellule électrochimique pour une utilisation in-situ dans le MET, (b) Images MET des particules de silicium avant lithiation, (c,d) Images MET des particules de silicium en cours de lithiation.....	29
Figure 21 : images MEB (a) avant lithiation et (b) après lithiation, démontrant l'expansion volumique anisotropique lors de la lithiation de nano-piliers de silicium avec trois orientations cristallographiques	29
Figure 22 : Courbes capacité-potentiel d'une électrode en silicium initialement cristallin, dans le cas où la lithiation est interrompue à bas potentiel (formation de Li ₁₅ Si ₄) et dans le cas où le potentiel est maintenu au-dessus de 50 mV.	31
Figure 23 : Schéma d'une électrode composite	32

Figure 24 : Schéma d'une électrode de nanofils de silicium avant/après lithiation et illustration des principaux avantages de ce type de structure.....	35
Figure 25 : Images MEB d'une électrode de nanofils de silicium avant et après le premier cycle électrochimique face à Li.....	36
Figure 26 : cyclage d'une électrode de nanofils de silicium synthétisée à l'intérieur d'une membrane poreuse d'alumine (en rouge) et comparé au cyclage d'une électrode de SiNWs standard (en vert).....	37
Figure 27 : Schéma illustrant les avantages des électrodes de silicium avec un collecteur de courant nanostructuré	37
Figure 28 : (a,b) cyclage face à Li d'électrodes de nanotubes de silicium recouverts d'une couche d'oxyde. (a) comparaison avec une électrode de nanofils de silicium et une électrode de nanotube de silicium sans couche surfacique pour un cyclage à C/5. (b) cyclage à 12 C.n (c) évolution de la structure des électrodes de nanotubes de silicium avec une couche surfacique d'oxyde qui joue un rôle de gaine	39
Figure 29 : (a) Cyclage d'une électrode de nanoparticules de silicium confinées dans un carbone mésoporeux, évolution de la capacité en fonction du nombre de cycles. (b) Schéma de la structure poreuse et (c) principe de fonctionnement lors du cyclage, avec gonflement de la particule de silicium à l'intérieur de la gaine en carbone.	40
Figure 30 : Schéma expliquant la formation de la SEI autour de nanostructures de silicium et son accumulation au cours du cyclage	41
Figure 31 : (a,b) Cyclage d'une électrode de nanofils de silicium recouverts d'une couche d'alumine par ALD en limitant la capacité à 1200 mAh.g ⁻¹ . (a) Courant de 4,2 A/g et (b) courant de 1,2 A/g. (c) Image MEB de cette électrode après 500 cycles à 4,2 A/g.....	44
Figure 32 : influence du remplacement de l'électrode négative de graphite par une électrode de silicium dans un pack batterie sur les masses des différents composants de la cellule : les collecteurs de courant, le séparateur, les matériaux d'électrode et l'enveloppe de la cellule (casing).	47
Figure 33 : influence du remplacement de l'électrode négative de graphite par une électrode de silicium dans un pack batterie sur les volumes des différents composants de la cellule : les collecteurs de courant, le séparateur, les matériaux d'électrode et l'enveloppe de la cellule (casing).	47
Figure 34 : Augmentation des énergies volumiques et massiques d'une cellule Li-ion en remplaçant l'électrode de graphite par une électrode de nanofils de silicium, en fonction de la porosité de cette électrode de nanofils de silicium. Les étoiles matérialisent les gains obtenus précédemment avec les électrodes composites.	48
Figure 35 : Augmentation de la densité d'énergie volumique de la cellule lors du remplacement de l'électrode de graphite par une électrode composite de silicium, en fonction de la capacité « utile » de l'électrode de silicium.....	48
Figure 36 : schéma de principe de la gravure chimique du silicium assistée par Ag et image MEB de la tranche d'un échantillon de nanofils de silicium ainsi synthétisés	50
Figure 37 : Diagramme de phase Au-Si et principe de croissance des nanofils de silicium selon le mécanisme VLS	51
Figure 38 : Schéma de la croissance des nanofils de silicium par le mécanisme VLS dans le réacteur CVD.....	57
Figure 39 : Schéma du réacteur CVD à filament chaud utilisé pour la croissance des électrodes de nanofils de silicium.	57
Figure 40 : Image MEB de la tranche d'une électrode de nanofils de silicium synthétisés à partir d'une épaisseur de catalyseur de 3 nm (à gauche). Les deux images présentées sur la droite sont des agrandissements des nanofils observés à proximité de la surface (en haut), et à proximité du collecteur de courant (en bas).	58

Figure 41 : (a,b) Images MET des nanofils de silicium, exemples des deux types de morphologies observées sur l'échantillon. (c) Schéma expliquant le dépôt progressif du silicium amorphe sur la base des nanofils cristallins	59
Figure 42 : Images MEB des nanofils de silicium préparés à partir d'une épaisseur de catalyseur d'or de (a) 3 nm, (b) 10 nm et (c) 30 nm.....	60
Figure 43 : Schéma de l'empilement des différents constituants d'une pile bouton et photo d'une pile bouton après son sertissage.	61
Figure 44 : Allure des deux premiers cycles électrochimiques d'une électrode de nanofils de silicium face à Li dans l'électrolyte EC/DEC/DMC + LiPF ₆ 1M.....	62
Figure 45 : Comparaison de l'électrolyte commercial et de l'électrolyte de type LP30 préparé au laboratoire. Cyclages de nanofils de silicium face à une contre électrode en lithium métallique, à 1C entre 20 mV et 2 V. Evolution de la capacité spécifique (marqueurs pleins) et du rendement coulombique (marqueurs vides) au cours du cyclage.	62
Figure 46 : (a) Test de puissance, méthode 1 : capacité spécifique lithiée et délithiée en fonction du nombre de cycles, pour des régimes de courant croissants. (b) Test de puissance, méthode 2 effectuée sur un seul cycle avec un courant décroissant : capacités cumulées à chaque régime, en lithiation et en délithiation. (c) Comparaison des capacités lithiées pour les deux méthodes.....	64
Figure 47 : schéma récapitulatif des interactions électrons-matière	65
Figure 48 : Schéma en coupe d'un microscope électronique à transmission.....	66
Figure 49 : schéma illustrant le principe d'acquisition de la série de projection pour un exemple d'objet modèle	67
Figure 50 : schéma illustrant le principe de la rétroprojection sur un composé modèle	68
Figure 51 : Résumé des différents types de visualisation de l'objet après analyse tomographique : image 2D, section du volume et visualisation de la surface du volume	69
Figure 52 : Exemple d'un spectre EELS avec la mise en évidence des différentes zones d'intérêt : le pic de « zéro-loss », la zone des pertes faibles et la zone des pertes de cœur où les seuils du lithium et du silicium sont représentés à titre d'exemple.....	70
Figure 53 : Spectres RMN Li ex-situ sur des électrodes composites à base de silicium'.....	76
Figure 54 : Premier cycle de charge/décharge à C/20 d'une électrode de nanofils de silicium vs Li ⁺ /Li et points d'analyses ex-situ par RMN Li.	77
Figure 55 : Profil de délithiation d'une électrode de nanofils de silicium préalablement lithiée jusqu'à 20 mV puis récupérée et rincée après démontage de la cellule, puis remontée dans une nouvelle cellule après plusieurs heures de séchage.....	78
Figure 56 : Spectres RMN MAS ⁷ Li ex-situ à différents potentiels au cours de la première lithiation (a) et de la première délithiation (b). L'intensité est normalisée par rapport à la masse d'échantillon et au nombre de scans.....	79
Figure 57 : Intensités intégrées des signaux RMN pour les électrodes de nanofils de silicium interrompues au cours de la première lithiation	80
Figure 58 : Allure des spectres de RMN ¹⁹ F ex-situ obtenus pour les électrodes de nanofils de silicium au cours du premier cycle (exemple de l'échantillon lithié jusqu'à 20mV).....	80
Figure 59 : Intensités des signaux RMN pour les électrodes de nanofils de silicium interrompues au cours de la première délithiation	82
Figure 60 : Spectres RMN Li obtenus après cyclage à C/20 des nanofils de silicium face à Li dans EC/DMC + 1M LiPF ₆ . Cyclage interrompu à (a) 250 mV au cours de la première lithiation et (b) 2V en fin de délithiation.....	83
Figure 61 : Spectres RMN MAS ⁷ Li ex-situ à différents potentiel au cours de la première lithiation (a) et de la première délithiation (b). Le maximum d'intensité est ramené à 1 afin de comparer plus facilement l'allure des pics	84

Figure 62 : Spectres RMN Li ex-situ à différents potentiels au cours de la première lithiation (80 mV et 20 mV) et de la première délithiation (450 mV et 0,8 V) pour un échantillon de nanofils de silicium obtenu à partir d'une épaisseur de catalyseur de 30 nm.	85
Figure 63 : Spectres RMN Li obtenus après lithiation puis délithiation à C/20 jusqu'à 2V des nanofils de silicium obtenus à partir d'une épaisseur de catalyseur de 30 nm dans EC/DMC+1M LiPF ₆	86
Figure 64 : Spectres EELS plasmoniques des composés modèles Li, Li ₂₂ Si ₄ , Li ₁₃ Si ₄ , Li ₇ Si ₃ , Li ₁₂ Si ₇ et Si. D'après Danet et al.	87
Figure 65 : Porte-objet avec embout rétractable permettant de transférer les échantillons à l'abri de l'air.	88
Figure 66 : (a). Nanofil de silicium lithié avant analyse EELS. (b) Dégradation de l'échantillon sous un faisceau électronique trop intense et (c) dégradation de la SEI lors d'une observation prolongée.	90
Figure 67 : Image MET d'un nanofil étudié, avant l'analyse EELS (à gauche) et après les analyses (à droite).	90
Figure 68 : Images MET de nanofils de silicium après lithiation à C/20 jusqu'à 20 mV. Le diffractogramme correspondant à l'image c est présenté en insert.	91
Figure 69 : (a) Image MET d'un nanofil lithié jusqu'à 20 mV et analysé par EELS entre le point A et le point B. (b) Spectres EELS correspondants.	92
Figure 70 : spectre EELS enregistré sur les bords d'un nanofil de silicium lithié (zoom du troisième spectre de la Figure 69b)	92
Figure 71 : Simulation des spectres EELS avec les fonctions diélectriques, calculées avec le programme WIEN2k. Configuration utilisée pour la simulation (a) et spectres EELS obtenus pour différentes positions du faisceau électronique pour un nanofil de silicium (b) ou pour un nanofil de Li ₁₃ Si ₄ (c) recouvert de SiO ₂	93
Figure 72 : Spectre EELS expérimental des pertes faibles du composé Li ₄ SiO ₄ (en rouge). Le spectre bleu est celui de Li ₁₅ Si ₄	94
Figure 73 : Spectres EELS expérimentaux des pertes faibles (a) du composé Li ₂ CO ₃ et (b) des composés LiF et Li ₂ O.	95
Figure 74 : exemples de spectres EELS de pertes faibles enregistrés à la surface des nanofils, dans la couche de SEI.	95
Figure 75 : Fit des pics plasmoniques à l'aide de la formule de Drude. Exemple de deux spectres obtenus le long du diamètre d'un nanofil lithié jusqu'à 20 mV. La valeur de l'énergie plasmonique E _p est la valeur du paramètre b, affichée en rouge.	96
Figure 76 : Energie plasmonique en fonction de la position de la sonde le long du diamètre d'un nanofil lithié jusqu'à 20 mV.	96
Figure 77 : (a-c) Autres exemples d'analyses de nanofils de silicium lithiés jusqu'à 20 mV par spectroscopie EELS. Image MET du nanofil étudié (colonne de gauche), spectres EELS de faible énergie enregistrés (colonne du milieu), et valeurs des énergies plasmoniques en fonction de la position de la sonde le long du diamètre du nanofil (colonne de droite).	97
Figure 78 : Evolution de l'énergie plasmonique E _p et de la largeur à mi-hauteur FWHM le long du diamètre de deux nanofils lithiés jusqu'à 20 mV.	98
Figure 79 : Spectres simulés. Influence de la largeur du pic sur la détermination de l'énergie plasmonique.	98
Figure 80 : Schéma en coupe transversale d'un nanofil de silicium lithié mais présentant toujours un cœur de silicium cristallin	99
Figure 81 : Images MET de nanofils de silicium lithiés face à Li métal jusqu'à 190 mV.	100
Figure 82 : Exemple d'analyse d'un nanofil de silicium lithié jusqu'à 190 mV par spectroscopie EELS. Image MET du nanofil étudié (a), spectres EELS de faible énergie	

enregistrés (b), et valeurs des énergies plasmoniques en fonction de la position de la sonde sur le nanofil (c).	101
Figure 83 : Spectres EELS de pertes faibles (a) expérimental enregistré à la surface d'un nanofil de silicium lithié jusqu'à 190 mV et (b) simulé en superposant le signal venant d'électrons passant dans le nanofil de silicium et d'autres passant dans la couche surfacique de SiO ₂	102
Figure 84 : Images MET de nanofils de silicium lithiés face à Li métal jusqu'à 130 mV.....	102
Figure 85 : Exemple d'analyse d'un nanofil de silicium lithié jusqu'à 190 mV par spectroscopie EELS. Image MET du nanofil étudié (a), spectres EELS de faible énergie enregistrés (b), et valeurs des énergies des pics plasmoniques en fonction de la position de la sonde sur le nanofil (c)	103
Figure 86 : Images MET de nanofils de silicium lithiés face à Li métal jusqu'à 70 mV.....	104
Figure 87 : Exemple d'analyse de nanofils de silicium lithiés jusqu'à 70 mV par spectroscopie EELS. Image MET des nanofils étudiés (a), spectres EELS de faible énergie enregistrés (b), et valeurs des énergies des pics plasmoniques en fonction de la position de la sonde (c).....	105
Figure 88 : Spectres EELS de faible énergie pour un nanofil lithié jusqu'à 70 mV. Trois spectres consécutifs enregistrés à proximité du centre du nanofil.	105
Figure 89 : Images MET de nanofils de silicium lithiés jusqu'à 20 mV puis délithiés jusqu'à 0,8 V.	106
Figure 90 : mécanisme de lithiation multiple cœur-coquille permettant d'expliquer la présence de zones de différents contrastes sur une électrode en cours de lithiation	106
Figure 91 : Exemple d'analyse de nanofils de silicium délithiés jusqu'à 0,8 V après une lithiation jusqu'à 20 mV par spectroscopie EELS. Image MET des nanofils étudiés (a), spectres EELS de faible énergie enregistrés (b), et valeurs des énergies des pics plasmoniques en fonction de la position de la sonde (c).....	107
Figure 92 : Images MET des nanofils de silicium à différents stades de la première lithiation.	108
Figure 93 : Morphologie variable des nanofils de silicium observés à l'état délithié par microscopie électronique en transmission.....	110
Figure 94 : Images MET des nanofils de silicium délithiés après 3 cycles de lithiation/délithiation avec un potentiel de fin de délithiation de (a) 2 V, (b) 0,8 V, et (c) 0,6 V.	111
Figure 95 : Images MET d'un même nanofil de silicium enregistrées à différents angles d'inclinaison de la grille au cours de l'acquisition d'une série	113
Figure 96 : Analyse chimique d'un nanofil de silicium délithié en mode imagerie filtrée (EFTEM). Image ZL (a) et cartographies chimiques 2D pour le carbone (b) et l'oxygène (c).	113
Figure 97 : Nanofil de silicium issu de l'échantillon 1, après 3 cycles de lithiation/délithiation face à Li dans EC-DMC + LiPF ₆ 1M + FEC 5wt% entre 20 mV et 2 V. (a) Avant l'acquisition de la série d'images et (b) après l'acquisition.	114
Figure 98 : Etude tomographique d'un nanofil de silicium après 3 cycles de lithiation/délithiation face à Li dans EC-DMC + LiPF ₆ 1M + FEC 5wt% entre 20 mV et 2 V. (a) Sections orthogonales extraites du volume reconstruit; (b) Schéma illustrant les orientations des sections par rapport au nanofil (en haut) et représentation schématique d'une coupe transversale de ce nanofil illustrant la répartition de la SEI autour du nanofil (en bas). (c) Différentes orientations de la modélisation 3D du nanofil.	115
Figure 99 : Etude tomographique d'un nanofil de silicium après 3 cycles de lithiation/délithiation face à Li dans EC-DMC + LiPF ₆ 1M + FEC 5wt% entre 20 mV et 0.8 V. (a) Sections orthogonales extraites du volume reconstruit (La flèche blanche dans la deuxième section transversale marque la membrane de C; (b) Schéma illustrant les	

orientations des sections par rapport au nanofil (en haut) et représentation schématique d'une coupe transversale de ce nanofil illustrant la répartition de la SEI autour du nanofil (en bas).	
(c) Différentes orientations de la modélisation 3D du nanofil.	116
Figure 100 : Etude tomographique d'un nanofil de silicium après 3 cycles de lithiation/délithiation face à Li dans EC-DMC + LiPF ₆ 1M + FEC 5wt% entre 20 mV et 0.6 V. (a) Sections orthogonales extraites du volume reconstruit; (b) Schéma illustrant les orientations des sections par rapport au nanofil (en haut) et représentation schématique d'une coupe transversale de ce nanofil illustrant la répartition de la SEI autour du nanofil (en bas).	
(c) Modélisation 3D du nanofil.	117
Figure 101 : sections transversales de nanofils de silicium à l'état délithié, après 3 cycles de lithiation/délithiation face à Li dans EC-DMC + LiPF ₆ 1M + FEC 5wt% entre 20 mV et (a) 2 V, (b) 0,8 V, et (c) 0,6 V.	118
Figure 102 : Cyclage des nanofils de silicium à 1C et C/5 face à Li métal dans l'électrolyte LP71. Evolution de la capacité délithiée (symboles pleins) et du rendement coulombique (symboles vides). Pour une meilleure clarté du graphe, seul un symbole sur 3 est visible. ..	123
Figure 103 : Illustration du principe de la limitation en capacité et des deux stratégies possibles : limitation de la lithiation et de la délithiation.....	125
Figure 104 : Cyclage des électrodes de nanofils de silicium face à Li métal à C/5 : influence de la méthode de cyclage utilisée. Evolution de la capacité délithiée (a) et du potentiel de fin de lithiation (b) en fonction du nombre de cycles.	126
Figure 105 : Cyclage des nanofils de silicium à C/5 face à Li métal. Lithiation limitée à 900 mAh.g ⁻¹ dès le premier cycle (a,c,e) et après un premier cycle d'amorphisation du silicium (b,d,f). Evolution des courbes capacité-potentiel (a,b), des courbes de capacité incrémentale (c,d) et du potentiel moyen de lithiation et délithiation (e,f).....	127
Figure 106 : Evolution de l'allure des courbes électrochimiques pour un cyclage limité en capacité avec une perte progressive de matériau actif.	129
Figure 107 : Schéma récapitulatif des mécanismes de vieillissement des électrodes lors de cyclages à C/5 avec limitation de la lithiation à 900 mAh.g ⁻¹	130
Figure 108 : Cyclage des nanofils de silicium à C/5 face à Li métal en limitant la délithiation à 900 mAh.g ⁻¹ . Evolution de la capacité spécifique et du potentiel de coupure en fonction du nombre de cycles (a) et évolution de l'allure des courbes capacité-potentiel (b) et de capacité incrémentale (c). Détails des courbes capacité-potentiel pour les 100 premiers cycles (d)...	131
Figure 109 : Cyclage des nanofils de silicium à C/5 et 1C face à Li métal, dans EC-DMC-DEC + LiPF ₆ 1M .Limitation de la lithiation à 900mAh.g ⁻¹ et délithiation jusqu'à 2 V. Evolution de la capacité spécifique et du potentiel de coupure en fonction du nombre de cycles.....	132
Figure 110 : Influence du potentiel de fin de délithiation sur le cyclage des nanofils de silicium à 1C face à Li métal dans EC-DMC + LiPF ₆ 1M en limitant la lithiation à 900 mAh.g ⁻¹ . Evolution de la capacité délithiée et du rendement coulombique en fonction du nombre de cycles.	133
Figure 111 : Electrolyte standard et additifs utilisés	134
Figure 112 : Début de la réduction lors du cyclage galvanostatique à C/20 d'une électrode de nanofils de silicium face à Li avec différents électrolytes : EC-DMC + LiPF ₆ 1M, sans additif (en bleu), avec +5 wt% FEC (en rouge) et avec +2 wt% VC (en vert).....	135
Figure 113 : Influence des additifs sur le cyclage des nanofils de silicium à 1C face à Li métal en limitant la lithiation à 900 mAh.g ⁻¹ . L'électrolyte de base est le EC-DMC + LiPF ₆ 1M. (a,b) Evolution de la capacité (symbole plein) et du rendement coulombique (symbole vide) en fonction du nombre de cycles pour un cyclage avec une fin de délithiation à 2V (a) et à 0,8V (b). (c,d) Evolution du potentiel de fin de lithiation en fonction du nombre de cycles lorsque le potentiel de fin de délithiation est à 2V (c) et à 0,8 V (d).	136

Figure 114 : Influence du potentiel de fin de délithiation sur le cyclage des nanofils de silicium à 1C face à Li métal dans EC-DMC + LiPF ₆ 1M + FEC 5 wt % en limitant la lithiation à 900 mAh.g ⁻¹ . Evolution de la capacité délithiée et du potentiel de fin de lithiation en fonction du nombre de cycles.	137
Figure 115 : Influence du potentiel de fin de délithiation sur le cyclage des nanofils de silicium à 1C face à Li métal dans EC-DMC + LiPF ₆ 1M + FEC 5 wt% en limitant la lithiation à 900 mAh.g ⁻¹ . Evolution des courbes de capacité incrémentale au cours du cyclage.	138
Figure 116 : Influence de la capacité fixée en lithiation sur le cyclage de nanofils de silicium à 1C face à Li métal dans EC-DMC + LiPF ₆ 1M + FEC 5 wt%. Evolution de la capacité délithiée et du potentiel de fin de lithiation en fonction du nombre de cycles.	139
Figure 117 : Influence de la capacité fixée en lithiation sur le cyclage de nanofils de silicium à 1C face à Li métal dans EC-DMC + LiPF ₆ 1M + FEC 5 wt%. Evolution de la capacité irréversible cumulée en fonction du nombre de cycles. Pour le cyclage limité à 500 mAh.g ⁻¹ , la capacité irréversible cumulée continue d'augmenter pour atteindre plus de 13000 mAh.g ⁻¹ au cycle 4000.	140
Figure 118 : Influence de la capacité fixée en lithiation sur le cyclage de nanofils de silicium à 1C face à Li métal dans EC-DMC + LiPF ₆ 1M + FEC 5 wt%. Evolution des courbes de capacité incrémentale.	141
Figure 119 : Cyclage de nanofils de silicium à 1C face à Li métal entre 20 mV et 0,8 V. Evolution de la capacité délithiée (symboles pleins) et du rendement coulombique (symboles vides) pour des électrolytes contenant FEC, VC et VEC.	142
Figure 120 : Evolution générale de la capacité et du potentiel de coupure pour un cyclage de SiNWs face à Li avec limitation de la lithiation à 900 mAh.g ⁻¹ . Les étoiles matérialisent les points d'analyse effectués. Le nombre de cycles correspondant dépend du type de cyclage effectué.	143
Figure 121 : Images MEB de la surface (a-f) et de la tranche (g-i) des électrodes de nanofils de silicium à l'état délithié, après 20 cycles selon le cyclage 1 (a,d,g), le cyclage 2 (b,e,h), et le cyclage 3 (c,f,i).	145
Figure 122 : Schéma illustrant le mécanisme de vieillissement des électrodes de nanofils de silicium au cours du cyclage.	146
Figure 123 : Images MEB de la surface (a-f) et de la tranche (g-i) des électrodes de nanofils de silicium à l'état délithié, au milieu du cyclage 1 (a,d,g), du cyclage 2 (b,e,h), et du cyclage 3 (c,f,i).	146
Figure 124 : Images MEB de la surface d'une électrode de nanofils de silicium après 300 cycles dans les conditions de cyclage n°2. Agrandissements de la Figure 123e).	147
Figure 125 : Images MEB de la surface (a-f) et de la tranche (g-i) des électrodes de nanofils de silicium à l'état délithié, à la fin du cyclage 1 (a,d,g), du cyclage 2 (b,e,h), et du cyclage 3 (c,f,i).	148
Figure 126 : Capacité récupérée aux différents stades des cyclages 1 à 3, en revenant à un régime très lent de C/50, pour une lithiation jusqu'à 20 mV.	149
Figure 127 : Capacité lithiée en fonction du régime de courant pour des électrodes de SiNWs cyclées face à Li dans les conditions (a) du cyclage 1, (b) du cyclage 2, et (c) du cyclage 3.	150
Figure 128 : Allure des signaux RMN obtenus lors de l'analyse des électrodes de nanofils de silicium à l'état délithié après cyclage face à Li, avec les fittings correspondants. Cyclage effectué dans les conditions 1 (a,b), dans les conditions 2 (c,d), et dans les conditions 3 (e,f) ; et interrompu après 20 cycles (a,c,e) et en fin de cyclage (b,d,f).	151
Figure 129 : Analyse par RMN des SiNWs après cyclage à 900 mAh.g ⁻¹ à 1C face à Li dans les conditions 1 à 3. Intensité du spectre RMN Li et des différents pics isolés après	

désomage. (Intensité normalisée par rapport à la masse d'échantillon et au nombre de scan)	152
Figure 130 : Allure d'un cycle galvanostatique avec une lithiation limitée à 900 mAh.g ⁻¹ et une délithiation jusqu'à 2V pour une électrode de nanofils de silicium face à Li. Mise en évidence d'une réoxydation au-delà de 0,8V.	153
Figure 131 : Epaisseurs des électrodes de nanofils de silicium en fonction du nombre de cycles effectués et des conditions de cyclage utilisées. Tous ces cyclages ont été effectués à 1C en limitant la lithiation à 900 mAh.g ⁻¹ . Les paramètres qui varient sont la nature de l'électrolyte (EC-DMC + LiPF ₆ 1M avec ou sans additif) et le potentiel de fin de délithiation (2 V ou 0,8 V).	155
Figure 132 : Influence du régime de courant du premier cycle sur la capacité irréversible cumulée pour le cyclage à 1C de nanofils de silicium face à Li, avec une lithiation limitée à 900 mAh.g ⁻¹ et une délithiation jusqu'à 0,8 V. L'électrolyte utilisé est LP30 + VC 2% dans le cas a) et LP30 + FEC 5% dans le cas b).	160
Figure 133 : schéma représentant les nanofils de silicium après dépôt du PEDOT par électropolymérisation	162
Figure 134 : Formules chimiques des polymères utilisés comme revêtements sur les électrodes de nanofils de silicium. (a) PEDOT, (b) polypyrrole et (c) PMMA.	162
Figure 135 : Evolution du potentiel de l'électrode par rapport à la référence Ag/AgCl au cours de l'électropolymérisation du PEDOT (a) et du polypyrrole (b).	163
Figure 136 : Photos des électrodes après les dépôts de PEDOT à différentes capacités et images MEB correspondantes	164
Figure 137 : Images MEB des électrodes de nanofils de silicium après dépôt du polypyrrole par électropolymérisation	164
Figure 138 : Image MEB d'électrodes de nanofils de silicium recouverts de PMMA. (a) Immersion de 19h dans une solution avec 0,4 g de PMMA. (b) Immersion de 1h dans une solution avec 0,4 g de PMMA. (c) Immersion de 10min dans une solution avec 0,1 g de PMMA.	166
Figure 139 : Premier cycle galvanostatique à C/20 pour des électrodes de nanofils de silicium recouvertes ou non de PEDOT cyclées face à du Li métallique.	167
Figure 140 : Cyclage à 1C entre 20 mV et 0,8 V des électrodes de nanofils de silicium avec et sans revêtement polymère face à du Li métallique. Evolution de la capacité (a), du rendement coulombique (b) et de la capacité irréversible cumulée (c) en fonction du nombre de cycles.	168
Figure 141 : schéma descriptif de la préliithiation des électrodes de silicium	169
Figure 142 : oxydation à C/5 d'une électrode de nanofil de silicium préliithiée pendant 1h en présence de l'électrolyte LP30 + VC 2wt% puis montée en pile bouton face à du lithium métallique	170
Figure 143 : Capacité des électrodes préliithiées en présence d'électrolyte LP30 + VC 2wt% en fonction du temps de contact avec le lithium et de l'existence ou non d'un temps d'OCV avant le lancement de la batterie	171
Figure 144 : Diminution de la capacité spécifique de l'électrode en fonction du taux de préliithiation.	171
Figure 145 : Evolution des potentiels de coupure (a), des rendements coulombiques (b) et des capacités irréversibles cumulées lors du cyclage d'électrodes de nanofils de silicium préliithiées en présence de LP30 + VC 2wt%. Cyclage effectué face à Li à 1C, en limitant la capacité à 900 mAh.g ⁻¹ pour la lithiation et la délithiation. Les potentiels limites imposés sont de 20 mV et 0,8 V.	173

Figure 146 : Augmentation de l'énergie volumique d'une cellule Li-ion en remplaçant l'électrode de graphite par une électrode de silicium. Influence de la capacité surfacique de l'électrode de silicium utilisée.....	174
Figure 147 : (a) Schéma descriptif du processus de croissance des électrodes de nano-arbre de silicium. Images MEB (b) des nanofils de silicium à l'issue de la première étape (pour une épaisseur de catalyseur de 10 nm) et (c) des nano-arbres de silicium obtenus à l'issue de la deuxième étape.	176
Figure 148 : Images MEB des électrodes de nano-arbres de silicium avec une vue du dessus (a,b,c) et une vue de la tranche (d,e,f). (a,d) : Echantillon 1 avec un loading de silicium de $0,56 \text{ mg.cm}^{-2}$; (b,e) : Echantillon 2 avec $1,01 \text{ mg.cm}^{-2}$ de Si ; et (c,f) : Echantillon 3 avec $2,47 \text{ mg.cm}^{-2}$ de Si.....	178
Figure 149 : Images MEB de la tranche des électrodes de nanoarbres de silicium à l'issu du premier cycle de charge/décharge. (a) échantillon 1, (b) échantillon 2 et (c) échantillon 3. .	179
Figure 150 : Capacités des électrodes de nano-arbres de silicium en fonction du régime de courant utilisé, après un premier cycle à C/20 entre 20 mV et 0,8 V. Comparaison avec les nanofils standards. Marqueurs pleins et ligne continue : lithiation jusqu'à 20 mV ; marqueurs vides et ligne pointillée : délithiation jusqu'à 0,8 V	179
Figure 151 : Comparaison des performances en puissance des électrodes de nano-arbres de silicium avec une électrode commerciale de graphite (Panasonic NCR18650PF) et avec deux électrodes composites de silicium déposées sur une mousse de cuivre. Capacité lithiée en fonction du courant imposé.	181
Figure 152 : Evolution de la capacité surfacique des électrodes de nano-arbres de silicium en fonction du nombre de cycles. Cyclage à C/5-C/2 entre 20 mV et 0,8 V dans l'électrolyte EC/DMC + LiPF_6 1M + FEC 5 wt%	183
Figure 153 : Cyclage à C/5-C/2 des électrodes de nano-arbres de silicium dans EC-DMC + LiPF_6 1M + FEC 5wt%. Limites de potentiels de 20 mV et 0,8 V. (a,b,c) Comparaison de l'allure des cycles 3 et 100 pour les trois échantillons ; (d) Test de rata capability effectué à l'issue des 100 cycles, Capacité récupérée en fonction du régime de courant utilisé.....	184
Figure 154 : Comparaison des épaisseurs des 3 électrodes de nano-arbres de silicium après 1 cycle et après 200 cycles. Cyclage à C/5-C/2 dans EC-DMC + LiPF_6 1M + FEC 5wt% entre 20 mV et 0,8 V.	184
Figure 155 : Images MEB de la tranche des électrodes de nano-arbres de silicium après 200 cycles. (a) échantillon 1 ; (b) échantillon 2 ; (c) échantillon 3.	185
Figure 156 : Exemple du cyclage d'une cellule complète à trois électrodes, avec le suivi du potentiel de l'électrode positive (en bleu), de l'électrode négative (en vert), et de la différence des deux qui est le potentiel de la cellule (en rouge).....	186
Figure 157 : Evolution de la capacité surfacique déchargée lors du cyclage de cellules complètes NMC vs nano-arbres de silicium, dans l'électrolyte EC-DMC + LiPF_6 1M + FEC 5 %.....	187
Figure 158 : Principe du cyclage d'une cellule complète avec une électrode positive initialement lithiée et une électrode négative sans pré lithaiton (à gauche) et avec pré lithiation (à droite). Cases blanches = sites non lithiés, cases grises = sites lithiés, et cases jaunes = lithium piégé dans la SEI suite à une réaction irréversible de dégradation de l'électrolyte...	189
Figure 159 : Evolution de la capacité et du rendement coulombique lors du cyclage à C/5 d'une cellule complète LFP vs SiNWs pré lithiés 15min. Electrolyte EC-DMC + LiPF_6 1M + VC 2wt%. Cyclage entre 3,7 V et 2 V.	191